

Über den Einfluss von Wasser auf die Selektivoxidation von Acrolein zu Acrylsäure an Mo/V/W- Mischoxidkatalysatoren



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Vom Fachbereich Chemie

der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigte

Dissertation

eingereicht von

Dipl.-Ing. Silvia Endres

aus Frankfurt a. M.

Referent:

Prof. Dr.-Ing. H. Vogel

Korreferenten:

Prof. Dr.-Ing. Dr. h.c. H. Fueß

Prof. Dr. M. Martin

Tag der Einreichung:

25. Mai 2009

Tag der mündlichen Prüfung:

13. Juli 2009

Darmstadt 2009

D 17

Diese Arbeit wurde im Zeitraum vom 15. August 2005 bis 22. Mai 2009 am Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Technischen Universität Darmstadt unter der Leitung von Herrn Prof. Dr.-Ing. H. Vogel durchgeführt.

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht oder auf Tagungen vorgestellt:

Publikationen

S. Endres, P. Kampe, J. Kunert, A. Drochner, H. Vogel, The influence of tungsten on structure and activity of Mo-V-W-mixed oxide catalysts for acrolein oxidation, *Appl. Catal. A: General* **2007**, 325, 237-243.

P. Kampe, L. Giebeler, D. Samuelis, J. Kunert, A. Drochner, F. Haaß, A. H. Adams, J. Ott, S. Endres, G. Schimanke, T. Buhrmester, M. Martin, H. Fueß, H. Vogel, Heterogeneously catalysed partial oxidation of acrolein to acrylic acid – structure, function and dynamics of the V/Mo/W mixed oxides, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, 9, 3577-3589.

C. Schmitt, L. Giebeler, R. Schierholz, S. Endres, C. Fasel, H. Vogel, H. Fueß, Characterization of V-W and Mo-W Mixed Oxide Catalysts for the Selective Oxidation of Acrolein to Acrylic Acid, *Z. Phys. Chem.* **2007**, 221, 1525-1548.

Vorträge

S. Endres, P. Kampe, A. Drochner, H. Vogel, The Influence of W on Structure and Activity of Mo/V/W Mixed Oxide Catalysts for Acrolein Oxidation, Second Concorde Conference, 26.-28. Januar 2006, Thessaloniki, Griechenland.

Poster

P. Kampe, S. Endres, J. Ott, A. Drochner, H. Vogel, Transienter Isotopenaustausch zur Aufklärung der Sauerstoffdynamik in Mo/V/W-Mischoxid-Katalysatoren, 39. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, 15.-17. März 2006, Weimar.

S. Endres, P. Kampe, J. Kunert, A. Drochner, H. Vogel, Mo/V/W Mixed Oxides - Catalysts for Acrolein Oxidation: Preparation Strategy and Catalyst Performance, Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts, 10.-14. September 2006, Louvain-la-Neuve, Belgien.

S. Endres, P. Kampe, A. Drochner, H. Vogel, Transiente Isotopenexperimente zur Quantifizierung des Wolframeinflusses auf die Redoxaktivität von Mo/V-Mischoxiden, 40. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, 14.-16. März 2007, Weimar.

C. Schmitt, S. Endres, C. Fasel, L. Giebeler, H. Fueß, Charakterisierung von V/W- und Mo/W-Mischoxid-Katalysatoren für die Partialoxidation von Acrolein zu Acrylsäure, 40. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, 14.-16. März 2007, Weimar.

S. Endres, P. Kampe, A. Drochner, H. Vogel, Characterisation of Mo/V/W mixed oxides for the heterogeneously catalysed selective oxidation of acrolein to acrylic acid by transient kinetic methods, 113th BASF Summer Course, 23. Juli - 2. August 2007, Ludwigshafen.

S. Endres, P. Kampe, A. Drochner, H. Vogel, Kinetic modelling of isotope exchange experiments characterising the selective oxidation of acrolein to acrylic acid on Mo/V/W mixed oxides, Europacat VIII, 26.-31. August 2007, Turku, Finnland.

C. Schmitt, S. Endres, C. Fasel, L. Giebeler, H. Fueß, Characterization of V/W - and Mo/W - mixed oxide catalysts for the partial oxidation of acrolein to acrylic acid, Europacat VIII, 26.-31. August 2007, Turku, Finnland.

S. Endres, A. Drochner, N. Blickhan, T. Jekewitz, H. Vogel, Der Einfluss von Wasser auf die Mischoxid-katalysierte Selektivoxidation von Acrolein zu Acrylsäure, 41. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, 27.-29. Februar 2008, Weimar.

C. Schmitt, S. Endres, R. Schierholz, C. Fasel, L. Giebeler, H. Vogel, H. Fueß, Charakterisierung von V/W- und Mo/W - Mischoxid-Katalysatoren für die Selektivoxidation von Acrolein zu Acrylsäure, 41. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, 27.-29. Februar 2008, Weimar.

T. Jekewitz, S. Endres, A. Drochner, N. Blickhan, H. Vogel, Der Einfluss von Wasser auf die Mischoxid-katalysierte Selektivoxidation von Acrolein zu Acrylsäure, ProcessNet Jahrestagung 2008, 7.-9. Oktober 2008, Karlsruhe.

N. Blickhan, T. Jekewitz, S. Endres, A. Drochner, H. Vogel, Mechanistische Untersuchung zum Einfluss des Wassers auf die Mischoxid-katalysierte Selektivoxidation von Acrolein zu Acrylsäure, 42. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, 11. - 13. März 2009, Weimar.

Danke!

Als erstes möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr.-Ing. H. Vogel für seine Unterstützung und hervorragende Betreuung bedanken.

Herrn Dr.-Ing. Alfons Drochner und Herrn Dr.-Ing. Philip Kampe danke ich für die Durchsicht dieser Arbeit, die vielen hilfreichen Ratschläge und fachlichen Diskussionen und dafür mich immer wieder für meine eigene Arbeit zu begeistern.

Ich danke Herrn Dipl.-Ing. Walter David und Herrn Dipl.-Ing. Jochen Berg für die Entwicklung der Spritzenpumpe und meinen Diplomanden Herrn Dipl.-Ing. Tim Jekewitz und Frau Dipl.-Ing. Nina Blickhan für deren Weiterentwicklung sowie die vielen kleinen und großen Unterstützungen durch Messungen und Korrekturlesen.

Ich danke den Werkstätten des Instituts für die zuverlässige und schnelle Durchführung der zahlreichen Aufträge und allen Kollegen des Arbeitskreises für die schöne Zeit und gute Zusammenarbeit, ganz besonders meinen Bürokollegen Dr.-Ing. Wulf Hauptmann und Dipl.-Ing. Felix Knoth.

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG	1
2	MOTIVATION.....	3
3	STAND DES WISSENS.....	6
3.1	Mo/V/W-MISCHOXIDE	6
3.2	MECHANISMUS DER ACROLEINOXIDATION	11
3.3	EINFLUSS VON WASSER AUF PARTIALOXIDATIONEN	17
4	STRATEGIE UND VERSUCHSPLANUNG.....	24
4.1	TP- UND CPREAKTION - EINFLUSS VON WASSER AUF DIE PERFORMANCE	25
4.2	TPR/TPO - EINFLUSS VON WASSER AUF TEILREAKTIONEN DES KATALYSEZYKLUS	28
4.3	SSITKA - MECHANISTISCHE DETAILS DER BETEILIGUNG VON WASSER	29
4.4	MODELLIERUNG.....	35
5	VERSUCHSAUFBAU UND -DURCHFÜHRUNG	36
5.1	EXPERIMENTELLER AUFBAU	36
5.2	EINGESETZTE MATERIALIEN	41
5.3	VERSUCHSDURCHFÜHRUNG	42
5.3.1	TPReaktionen.....	43
5.3.2	TPR/TPO.....	45
5.3.3	SSITKA.....	46
5.4	DATENAUFNAHME UND AUSWERTUNG	49
6	ERGEBNISSE	60
6.1	EINFLUSS VON WASSER AUF DIE KATALYTISCHE PERFORMANCE	60
6.1.1	TPReaktion im Leerrohr	61
6.1.2	TPReaktion am Katalysator.....	61
6.1.3	Konzentrationsvariation Wasser.....	66
6.1.4	Sprungexperimente mit Wasser.....	67
6.1.5	TPReaktion mit Acrylsäure.....	69
6.1.6	Sprungexperimente mit Acrylsäure.....	70
6.2	EINFLUSS VON WASSER AUF TEILREAKTIONEN DES KATALYSEZYKLUS	72
6.2.1	Acrolein als Reduktionsmittel	72
6.2.2	Acrylsäure als Reduktionsmittel.....	79
6.3	MECHANISTISCHE DETAILS ZUM EINFLUSS VON WASSER - ISOTOPENEXPERIMENTE	83
6.3.1	SSITKA mit $^{18}\text{O}_2$	84
6.3.2	Isotopenexperimente mit H_2^{18}O	98
6.3.3	Diskussion der verschiedenen Isotopenexperimente mit Wasser	113
6.3.4	Isotopenexperimente mit D_2O	118
6.3.5	Isotopenexperimente zum Einfluss von Wasser auf die Folgeoxidation	127
7	MECHANISTISCHE ÜBERLEGUNGEN	134
8	MATHEMATISCHE MODELLIERUNG.....	141
8.1	REAKTORMODELL	141
8.1.1	Bezugsgrößen.....	142
8.1.2	Temperaturabhängigkeit von Konzentration und Strömungsgeschwindigkeit.....	144
8.1.3	Verweilzeit	145
8.1.4	Randbedingungen ($x = 0, x = L$).....	148
8.1.5	Anfangsbedingungen ($t = 0$)	151
8.2	REAKTIONSMODELLE	151
8.2.1	Potenzansatz für Geschwindigkeitsgesetze	151
8.2.2	Vorgehensweise	152
8.2.3	Wasser führt zur Bildung der selektiven Reaktionszentren	155
8.2.4	Wasser beschleunigt die Reoxidation des Katalysators	165

8.2.5	<i>Wasser beschleunigt die Desorption der Acrylsäure</i>	169
8.2.6	<i>Wasser beschleunigt die Adsorption von Acrolein</i>	177
8.3	ISOTOPENVERTEILUNG UND RELAXATIONSZEITEN	186
8.3.1	$^{18}\text{O}_2$ -SSITKA	186
8.3.2	H_2^{18}O -SSITKA	191
8.4	ZUSAMMENFASSUNG UND DISKUSSION DER MODELLIERUNG	193
9	ZUSAMMENFASSUNG	199
10	LITERATURVERZEICHNIS	204
11	ANHANG	209
11.1	WEITERFÜHRENDE INFORMATIONEN ZU DEN TP-EXPERIMENTEN	209
11.2	WEITERFÜHRENDE INFORMATIONEN ZU DEN ISOTOPENEXPERIMENTEN	212
11.2.1	<i>Entwicklung der Messmatrix für Experimente mit D_2O</i>	217
11.2.2	<i>OH-Gruppen auf der Oberfläche</i>	220
11.3	WEITERFÜHRENDE INFORMATIONEN ZUR MODELLIERUNG	221
11.3.1	<i>Technische Umsetzung in Presto – PDE-Solver und Parameterschätzer</i>	221
11.3.2	<i>Die Modelle in PRESTO[®]</i>	225

Abkürzungsverzeichnis

A_{Acs}	Ausbeute an Acrylsäure	
Acr	Acrolein	
$(\text{Acr})_{\text{ads}}$	Oberflächenintermediat zur Acrylsäurebildung bzw. Aktivzentrum an dem Acrolein adsorbiert ist	
Acs	Acrylsäure	
BET	Pulvercharakterisierung / Stickstoffadsorption nach Brunauer, Emmet, Teller zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche	
C-Bilanz	Kohlenstoffbilanz	
$CF_{i,m}$	Kalibrierfaktor der Komponente i auf der Masse m	
c_i	Konzentration der Komponente i	mol L^{-1}
c_p^{aus}	gemessene Konzentration an P am Rektorausgang	mol L^{-1}
CPO	Konzentrationsprogrammierte Oxidation	
CPR	Konzentrationsprogrammierte Reduktion	
CPReaktion	Konzentrationsprogrammierte Reaktion	
d	Durchmesser	m
D_{ax}	axialer Dispersionskoeffizient	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
$D_{\text{ax,v}}$	axialer Dispersionskoeffizient im Leitungssystem	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
DRIFTS	diffuse Reflexions-Infrarot Fourier-Transform- Spektroskopie	
$E_{A,j}$	Aktivierungsenergie der Reaktion j	kJ mol^{-1}
EB^{C}	Kohlenstoffbilanz	
EB^{O}	Sauerstoffbilanz	
F	Volumenkorrekturfaktor	
$F_p^*(t)$	normierte Sprungantwort des Produkts P	
$I'_{i,m}$	Intensität der Komponente i auf der Masse m während der Kalibrierung	
$I_{\text{BL},m}$	durch elektronisches Rauschen oder Leckagen verursachte Intensität auf der Masse m (Basislinie)	
I_m	gemessene Intensität auf der Masse m	

$k_{0,j}$	Frequenzfaktor	s^{-1}
$k_{Acr, ads}$	Geschwindigkeitsonstante der Adsorption von Acrolein	$L mol^{-1} s^{-1}$
$k_{Acr, des}$	Geschwindigkeitsonstante der Desorption von Acrolein	s^{-1}
$k_{Acr, tausch}$	Geschwindigkeitsonstante des Sauerstofftauschs zwischen Acrolein und Hydroxylgruppen	$L mol^{-1} s^{-1}$
k_{Acs}	Geschwindigkeitsonstante der Acrylsäurebildung	$L mol^{-1} s^{-1}$
$k_{Acs, des}$	Geschwindigkeitsonstante der Acrylsäuredesorption	s^{-1}
$K_{H_2O}^{ads}$	Gleichgewichtskonstante für die Adsorption von Wasser	$L mol^{-1}$
k_{bulk}	Geschwindigkeitskonstante der Reoxidation der Oberfläche durch Sauerstoff aus dem Katalysatorbulk	$L mol^{-1} s^{-1}$
k_{CO}	Geschwindigkeitsonstante der CO-Bildung	$L mol^{-1} s^{-1}$
$k_{CO, folge}$	Geschwindigkeitsonstante der CO-Bildung (Folgereaktion)	$L mol^{-1} s^{-1}$
k_{CO2}	Geschwindigkeitsonstante der CO ₂ -Bildung (Parallelreaktion)	$L mol^{-1} s^{-1}$
$k_{CO2, folge}$	Geschwindigkeitsonstante der CO ₂ -Bildung (Folgereaktion)	$L mol^{-1} s^{-1}$
k_j	Geschwindigkeitskonstante der Reaktion j	s^{-1}
$k_{OH, ads}$	Geschwindigkeitsonstante der Adsorption von Wasser	$L mol^{-1} s^{-1}$
$k_{OH, des}$	Geschwindigkeitsonstante der Desorption von Wasser	s^{-1}
k_{reox}	Geschwindigkeitsonstante der Reoxidation	$L mol^{-1} s^{-1}$
k_H / k_D	kinetischer Isotopeneffekt, Verhältnis aus den Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion mit dem unmarkierten Substrat k_H und dem deuterierten Substrat k_D	
L	Länge der Katalysatorschüttung	m
L_v	Länge des Leitungssystems	m
MFC	Mass Flow Controller	
m	Masse, Kurzbezeichnung für Masse/Ladungsverhältnis (MS-Analytik)	
m_{Kat}	Katalysatormasse	kg
MS	Massenspektrometer	

n	Reaktionsordnung	
$\dot{n}_{^{16}\text{O}}^{\text{ein}}$	in den Reaktor eintretender Stoffmengenstrom an unmarkiertem Sauerstoff	mol s ⁻¹
$\dot{n}_{^{16}\text{O}}^{\text{aus}}$	aus dem Reaktor austretender Stoffmengenstrom an unmarkiertem Sauerstoff	mol s ⁻¹
$\dot{n}_{^{16}\text{O}}^{\text{ausgetauscht}}$	aus dem Katalysator ausgebauter Stoffmengenstrom an unmarkiertem Sauerstoff	mol s ⁻¹
$n_{P,OF}$	die Stoffmenge an Intermediaten auf der Oberfläche, die zum Produkt P führt	mol
$^{18}\text{O}_i$	in einer Komponente i enthaltener markierter Sauerstoff definiert als Summe über die Volumenanteile aller Isotopomere multipliziert mit der Anzahl an markierten Sauerstoffatomen im jeweiligen Isotopomer	
$O_{i,ges}$	insgesamt in der Komponente i enthaltener Sauerstoff	mol
$\frac{^{18}\text{O}_i}{O_i^{ges}}$	Isotopenverhältnis, Markierungsgrad der Komponente i	
$[\text{O}]_B$	Bulksauerstoff	
$[\text{O}]_S$	Sauerstoff an der Oberfläche bzw. oxidiertes Aktivzentrum	
$[\]_B$	Sauerstoffleerstelle im Bulk	
$[\]_S$	Sauerstoffleerstelle an der Katalysatoroberfläche bzw. reduziertes Aktivzentrum	
$[\text{2OH}]_S$	zwei benachbarte Hydroxylgruppe an der Katalysatoroberfläche bzw. Aktivzentrum an dem Wasser adsorbiert ist	
p	Druck	bar
p_0	Bezugsdruck	Pa
PDE	Partielle Differentialgleichung	
QMS	Quadrupolmassenspektrometer	
R	Molekülrest	
R	universelle Gaskonstante	8,314 J mol ⁻¹ K ⁻¹
R- ¹⁶ O	Molekül unmarkiert	
R- ¹⁸ O	Molekül markiert	

REM	Rasterelektronenmikroskop	
$r_p^*(t)$	Produktbildungsgeschwindigkeit	mol s ⁻¹
\bar{r}_p	stationäre Produktbildungsgeschwindigkeit	mol s ⁻¹
$r_{V,j}$	volumenbezogene Reaktionsgeschwindigkeit	mol L ⁻¹ s ⁻¹
S_{Acs}	Selektivität zu Acrylsäure	
S_{BET}	spezifische Oberfläche	m ² g ⁻¹
SSITKA	steady state isotopic transient kinetic analysis- eine Isotopenaustauschtechnik	
t	Zeit	s
T	Temperatur	°C
t_0	Zeitpunkt des Isotopensprungs bei der SSITKA	s
T_0	Bezugstemperatur	K
TEM	Transmissionselektronenmikroskop	
TOF	Turnoverfrequenz	s ⁻¹
TPO	temperaturprogrammierte Oxidation	
TPR	temperaturprogrammierte Reduktion	
TPReaktion	temperaturprogrammierte Reaktion	
U_{Acr}	Umsatz an Acrolein	
\dot{V}	Gesamtvolumenstrom	mL min ⁻¹
\dot{V}_0	Bezugsvolumenstrom	m ³ s ⁻¹
\dot{V}_{ein}	Volumenstrom am Reaktoreingang	mL min ⁻¹
V_K	Katalysatorvolumen	m ³
V_L	Leerraumvolumen	m ³
V_S	Gesamtvolumen der Katalysatorschüttung	m ³
w	Strömungsgeschwindigkeit	m s ⁻¹
w_0	Strömungsgeschwindigkeit bei $T = T_0$	m s ⁻¹
w_v	Strömungsgeschwindigkeit im Leitungssystem	m s ⁻¹
x	axiale Position in der Katalysatorschüttung	m
XAS	Röntgenabsorptionsspektroskopie	
XRD	Röntgendiffraktometrie	
ZEW	Zentrum für Europäische Wirtschaftsforschung	

β	Heizrate	K min ⁻¹
ε_S	Porosität	
φ_i^{aus}	aus dem Reaktor austretender Volumenanteil der Komponente i	% (L L ⁻¹)
φ_i^{ein}	in den Reaktor eingehender Volumenanteil der Komponente i	% (L L ⁻¹)
Θ	Konzentration von Oberflächenintermediaten die zum Produkt P führen bezogen auf das Leerraumvolumen $\Theta = \frac{n_{P,OF}}{V_L}$ als Maß für die Oberflächenbedeckung	mol L ⁻¹
ρ_{Kat}	Schüttdichte des Katalysators	kg m ⁻³
ν	Anzahl an Atomen des austauschbaren Isotops im Produktmolekül P	
$\nu_{i,j}$	stöchiometrischer Koeffizient der Komponente i in der Reaktion j	
τ_i	Verweilzeit, Relaxationszeit der Komponente i	s
τ_P	Verweilzeit des Produktes P an der Katalysatoroberfläche	s
$\tau_{P,ges}$	Verweilzeit des Produktes P in der Anlage	s



1 Einleitung

Die chemische Industrie ist eine der forschungsintensivsten Branchen der deutschen Wirtschaft. Fast 9 Milliarden Euro flossen 2006 in Forschung und Entwicklung, nur Auto- und Elektroindustrie investierten höhere Summen. Jeder zehnte Mitarbeiter in der chemischen Industrie arbeitet im F&E-Bereich (ZEW-Studie) [VDI2007]. Die Chemie gilt als Motor für den Fortschritt. Ihre Ideen und Lösungen werden in anderen Branchen gebraucht. Die Image-Kampagne der BASF, des weltgrößten Chemieunternehmens, bringt es mit dem Slogan „Invisible contribution - visible success“ auf den Punkt: Nach einer Schätzung des VCI senken neue Produkte oder Verfahren aus der Chemie die Kosten der deutschen Industrie um knapp 11,6 Milliarden Euro jährlich und sorgen mit Produktneuheiten für einen Umsatz in Höhe von 17,5 Milliarden Euro pro Jahr. Dabei muss sich die chemische Industrie immer wieder neuen Herausforderungen stellen, allen voran dem Rohstoffwandel und der drohenden Energiekrise. Um auch weiterhin - sozusagen als Innovationsmotor - agieren zu können, benötigt sie neben bestens ausgebildeten Wissenschaftlern und Ingenieuren, eine innovationsfreundliche Gesetzgebung und eine effiziente Grundlagenforschung. Denn nur die detaillierte Kenntnis der bestehenden Prozesse und bekannten Reaktionen kann zur schnellen Entwicklung von neuen, an die sich ändernden Bedingungen angepassten Verfahren führen.

Für bestehende und zukünftige Verfahren besitzt die heterogene Katalyse eine besondere Bedeutung. Ein Katalysator beschleunigt eine Reaktion, indem er einen alternativen Reaktionsweg ermöglicht, der eine geringere Aktivierungsenergie erfordert. Der Katalysator wird bei der Reaktion selbst nicht verbraucht. Der Einsatz des richtigen Katalysators kann den Energieaufwand für einen Prozess und, sofern der Katalysator selektiv nur die gewünschte Reaktion in einem Netz von Neben- und Folgereaktionen begünstigt, auch die Kosten für Einsatzstoffe und Aufarbeitung senken. Viele Prozesse werden erst durch den Einsatz des richtigen Katalysators wirtschaftlich. Derzeit sind mehr als 80 % aller etablierten Prozesse heterogen katalysiert. Dazu zählt auch die mischoxidkatalysierte Partialoxidation von Acrolein zu Acrylsäure, einem der 10 größten Zwischenprodukte mit einer weltweiten Jahresproduktion von 3,7 Mio. t [Arp2007]. Die Zusammensetzung der hocheffizienten Katalysatoren, die in diesem Prozess eingesetzt

werden, ist empirisch ermittelt und die Untersuchung der an diesen Katalysatoren ablaufenden Prozesse gestaltet sich äußerst schwierig. Dies liegt zum Einen an der strukturellen Komplexität der Multikomponentensysteme und ihrer Morphologie, die durch die vielfältigen Möglichkeiten der Präparation beeinflusst werden können, wobei die während der Reaktion vorliegenden Strukturen und Oberflächenspezies besonders schwierig nachzuweisen sind. Zum Anderen beeinflusst aber auch die Gasphasenzusammensetzung des Eduktstroms die Reaktion im Detail. So wird in der Acrylsäureproduktion (wie auch in anderen industriell durchgeführten Partialoxidationen) Wasser dem Feed zugesetzt. Es dient als thermischer Ballast und dazu, die Explosionsgrenzen zu verschieben. Der Zusatz von Wasser führt dabei zu einer auffälligen Verbesserung der Performance. Aufzuklären, welche Rolle das Wasser im Reaktionsmechanismus spielt, ist ein weiterer Schritt, die im Festkörper und an seiner Oberfläche ablaufenden Prozesse zu verstehen.

Ein tieferes Verständnis der etablierten, heterogen katalysierten Prozesse ist in ökologischer und ökonomischer Hinsicht unverzichtbar. Auf Basis eines solchen umfassenden Verständnisses können gezielt Katalysatoren zur Optimierung bestehender Prozesse kreiert werden oder sogar neue Reaktionswege z. B. auf Basis alternativer Ausgangsstoffe erschlossen werden.

2 Motivation

Acrylsäure ist mit einer weltweiten Jahresproduktion von etwa 3,7 Mio. t nicht nur eines der größten Zwischenprodukte [Arp2007], sondern findet auch besonders vielfältige Anwendung, wie z. B. in Klebstoffen, Farben und Lacken, Textilien und als Baustein in der Polymerchemie. Polyacrylsäure wird in Detergentien und Superabsorbent eingesetzt [Ull2002]. Industriell wird Acrylsäure in einem zweistufigen, heterogen katalysierten Prozess hergestellt. Ausgehend von Propen entsteht Acrolein bei 350 °C an Bismuthmolybdaten mit einer Selektivität und Ausbeute größer 90 %. Im zweiten Schritt wird Acrolein an Mo/V/W-Mischoxiden bei 300 °C weiter zur Acrylsäure oxidiert (siehe Abb. 2-1).

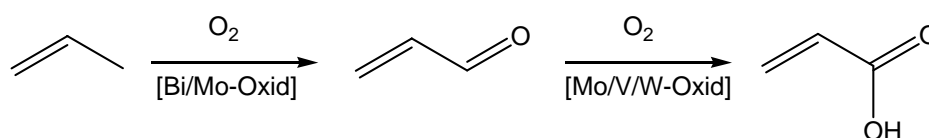


Abb. 2-1: Zweistufige Reaktion von Propen zu Acrylsäure.

Mit den durch zahlreiche Promotoren verbesserten Katalysatoren werden Selektivitäten und Ausbeuten größer 95 % erreicht. Als Nebenprodukte entstehen die Totaloxidationsprodukte CO, CO₂ und Wasser sowie geringe Mengen Essigsäure aus dem bei der Propenoxidation entstandenen Acetaldehyd. Abb. 2-2 zeigt das vereinfachte Reaktionsschema aus Parallel- und Folgereaktion für die Synthese von Acrylsäure aus Acrolein.

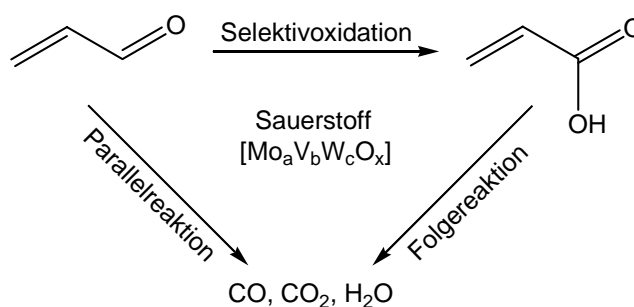


Abb. 2-2: Reaktionsnetz der Oxidation von Acrolein zu Acrylsäure.

Der erste Reaktionsschritt, die Propenoxidation an Bi/Mo-Oxiden, wurde bereits weitgehend von Grasselli et al. geklärt [Gra2003]. Drei der vielen Bi/Mo-Phasen sind für die Aktivität in der Selektivoxidation verantwortlich: $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ (α -Phase), $\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ (β -Phase) und Bi_2MoO_6 (γ -Phase). Bi^{3+} -Zentren sorgen für die α -H-Abstraktion, benachbarte Dioxo- Mo^{6+} -Zentren erlauben die Chemisorption des Substrats und die Sauerstoffinsertion.

Die Aufklärung des zweiten Reaktionsschritts, die Oxidation von Acrolein, erfordert noch einigen Forschungsaufwand. In der Literatur existieren zwar verschiedene Strukturvorschläge für die aktiven Phasen und Konzepte für den Sauerstofftransport (vgl. Kapitel 3), doch ergeben sie noch kein umfassendes Bild. Die in der Literatur zu findenden Vorschläge für den Oxidationsmechanismus sind ohne die Beteiligung von Wasser formuliert, obwohl seine aktivitätssteigernde Wirkung bekannt ist und die Reaktion industriell immer in Gegenwart von Wasser stattfindet. Im ersten Reaktionsschritt, der Oxidation von Propen zu Acrolein, entsteht pro Mol Acrolein ein Mol Wasser; die entstandene Menge Wasser wird vor dem zweiten Reaktionsschritt nicht abgetrennt. Bei der parallel zur Acrylsäurebildung verlaufenden Totaloxidation entsteht ebenfalls Wasser.

Tab. 2-1: Eduktstromzusammensetzung und Katalysatoren mit Leistungsmerkmalen der Acrylsäureprozesse verschiedener Hersteller [Noj1995]. Differenzen zu 100 % entsprechen Stickstoff und Nebenprodukten aus der 1. Stufe.

Firma	Katalysator	Eduktstrom			Leistung			
		$\text{C}_3\text{H}_4\text{O}$ / %	Luft / %	H_2O / %	T / °C	U_{Acr} / %	S_{Acs} / %	A_{Acs} / %
BASF	$\text{Mo}_{12}\text{V}_2\text{W}_2\text{Fe}_3$	3,1	27,5	43	230	99	91,9	91
Celanese	$\text{Mo}_{12}\text{V}_2\text{W}_{1,2}\text{Mn}_3$	4,4	28,5	50	300	99	93	92
Mitsubishi Petrochem.	$\text{Mo}_{100}\text{V}_{20}\text{Cu}_2$	4	50	46	290	99,5	95,3	94,8
Nippon Shokubai	$\text{Mo}_{12}\text{V}_{4,8}\text{W}_{2,4}\text{Cu}_{2,2}$ Sr _{0,5} auf Al_2O_3	4	51	45	255	100	97,5	97,5
Rigaku Res. Lab.	$\text{Mo}_{100}\text{V}_{10}\text{Al}_3\text{Cu}_{10}$ auf Al-Schwamm	4	30	40	320	98,4	97,6	96
SOHIO	$\text{Mo}_{12}\text{V}_5\text{W}_{1,5}\text{Ce}_3$	5,9	58,8	35,3	288	100	96,1	96,1
Sumitomo Chemical	$\text{Mo}_{12}\text{V}_3\text{Cu}_3\text{Zn}$ auf SiO	5	40	55	260	98,4	96,1	94,6
TOSOH	Mo-V auf SiO_2 (Mo/V: 2 bis 8)	8	44	48	300	92	82	75,4

Darüber hinaus wird dem Feed Wasser als thermischer Ballast zugesetzt, außerdem dient es dazu, die Ex-Grenzen zu verschieben sowie die Verkokung des Katalysators zu verringern. Somit sind im industriellen Prozess bis zu 55 % (L L^{-1}) Wasser anwesend [Arp2007]. Tab. 2-1 zeigt die Katalysator- und Eduktstromzusammensetzungen verschiedener Acrylsäureproduzenten. Eine Betrachtung der Acroleinoxidation ohne die Berücksichtigung von Wasser im Feed entspricht also nicht den realen Bedingungen.

Das Ziel dieser Arbeit war die Aufklärung des Einflusses von Wasser auf den Mechanismus der heterogen katalysierten Partialoxidation von Acrolein und auf die katalytische Performance der eingesetzten Mischoxidkatalysatoren. Die untersuchten, auf Molybdän, Vanadium und Wolfram basierenden Mischoxide zeigen bereits in Abwesenheit von Wasser Selektivitäten von bis zu 80 % bezüglich Acrylsäure bei Umsätzen größer 80 %. Durch Zusatz von Wasser werden hohe Umsätze bereits bei niedrigeren Temperaturen erzielt, ohne dass die Totaloxidation verstärkt abläuft. In der Literatur werden verschiedene Ursachen für den positiven Einfluss des Wassers diskutiert (siehe Kapitel 3.3). Eine eindeutige Zuordnung ist aber aufgrund der unvollständigen Kenntnisse über die am Katalysator ablaufenden Prozesse nicht möglich. Durch die systematische Untersuchung der heterogen katalysierten Partialoxidation von Acrolein an Mo/V/W-Mischoxiden mittels transienter Versuchstechniken (temperatur- und konzentrationsprogrammierte Methoden sowie Isotopenaustauschtechniken) kann ein relevanter Beitrag zur Aufklärung des Mechanismus und des Einflusses von Wasser geleistet werden. Eine mathematische Modellierung dient unter Berücksichtigung der aus den Experimenten gewonnenen mechanistischen Hinweise und Beweise der Modelldiskriminierung.

3 Stand des Wissens

Die Acrylsäurebildung und die für diese Reaktion aktiven Katalysatoren sind Gegenstand der universitären und industriellen Forschung. Die Ziele sind, Acrylsäure in einem einstufigen Prozess aus Propen oder Propan zu gewinnen sowie ein umfassendes Verständnis des Katalysezyklus und der aktiven Strukturen zu erhalten. Ein für die Partialoxidation aktiver und selektiver Katalysator muss in der Lage sein, das organische Substratmolekül zu aktivieren, Sauerstoff aus dem Festkörper in das Substrat zu insertieren und sich selbst durch Aufnahme von Sauerstoff aus der Gasphase zu regenerieren. In diesem Kapitel werden die in der Literatur als aktiv für die Selektivoxidation geltenden Festkörperphasen (Kapitel 3.1) und die vorgeschlagenen Reaktionsmechanismen (Kapitel 3.2) vorgestellt. Außerdem wird eine Einführung in die verschiedenen Theorien gegeben, die zum Einfluss von Wasser, der an diversen Katalysatorsystemen und für unterschiedliche Reaktionen beobachtet wurde, existieren (Kapitel 3.3).

3.1 Mo/V/W-Mischoxide

Für die Produktion von Acrylsäure aus Acrolein werden Mischoxide auf Basis von Molybdän und Vanadium verwendet. Die industriell eingesetzten Katalysatoren sind mit zahlreichen Promotoren empirisch optimiert. Aufgrund ihrer Komplexität sind an diesen mehrphasigen Multikomponentensystemen Untersuchungen mit dem Ziel, ein detailliertes Verständnis der katalytischen Prozesse zu entwickeln und Struktur-Wirkungs-Beziehungen abzuleiten, wenig erfolgversprechend. Die Forschung fokussiert ihre Aktivitäten aus diesem Grund auf Modellsysteme auf der Basis weniger Metalle, deren Anzahl je nach fortschreitender Erkenntnis sukzessive erhöht wird. Um die Aktivierung des Substratmoleküls, die Insertion von Sauerstoff in das Substrat und die Reoxidation durch Gasphasensauerstoff zu ermöglichen, bedarf es aber einer Mindestanzahl notwendiger Komponenten, aus denen sich ein aktiver, selektiver und stabiler Katalysator aufbaut [Sch2001a]. Schon auf Basis von zwei Metallen bzw. Metalloxiden kann sich eine Vielzahl von Festkörperphasen ausbilden. Welche dieser Phasen aktiv oder für

welchen katalytischen Teilschritt verantwortlich ist, ist bei den technisch eingesetzten Systemen kaum zu identifizieren.

Allgemein anerkannt ist die Tatsache, dass amorphe oder nanokristalline Strukturen hohe Aktivität in der Partialoxidation zeigen. Die Ausbildung bestimmter Strukturen wird durch das formale Metallverhältnis sowie die Präparationsstrategie und die Kalzinierungsbedingungen beeinflusst [Kun2003]. Gemeinsam ist den katalytisch aktiven Systemen, dass wenigstens zwei Phasen nachgewiesen werden können und ein Optimum der katalytischen Performance in einem bestimmten Bereich der Zusammensetzung erreicht wird [Est2002].

Für die Oxidation von Acrolein erweist sich reines MoO_3 als inaktiv, V_2O_5 zwar als reaktiv aber unselektiv. Mischoxide auf der Basis beider Metalle zeigen dagegen katalytische Aktivität und Selektivität und eignen sich somit als Modellsystem [And1993, Kam2007].

Der Einfluss des Verhältnisses von Mo zu V auf die Selektivität der Acroleinoxidation zu Acrylsäure wurde in der Arbeitsgruppe von Andrushkevich [And1993] eingehend untersucht. Reines MoO_3 (siehe Abb. 3-1 a) und binäre Mischungen mit geringem V-Anteil weisen nur geringe Aktivität auf, die Selektivität steigt mit wachsendem Vanadiumgehalt. Das Mischoxid mit 7-30 % (mol mol^{-1}) V_2O_4 zeigt eine hohe Aktivität und Selektivität zur Bildung von Acrylsäure aus Acrolein. Bei höheren Anteilen an Vanadium liegt eine mittlere Aktivität zur Totaloxidation vor. Die höchste Performance wurde mit einem Mischoxid der formalen Zusammensetzung Mo_3VO_x erreicht. Als aktive und selektive Phase postuliert Andrushkevich die bei dieser Zusammensetzung des Mischoxids vorliegende Phase $\text{Mo}_3\text{VO}_{11}$ (Strukturtyp Mo_4O_{11} , siehe Abb. 3-1 b) [And1993].

Schlögl et al. schlagen dagegen $\text{Mo}_4\text{VO}_{14}$ (Strukturtyp Mo_5O_{14} , siehe Abb. 3-1 c) als aktive und selektive Phase vor, was sie mit zahlreichen Untersuchungen belegen [Wer1997, Mes2000a, Die2001, Ovs2002, Uch2002]. Obgleich die von Andrushkevich und Schlögl vertretenen Phasen ein sehr ähnliches Sauerstoff/Metall-Verhältnis von 2,75 und 2,80 aufweisen, zeigen ihre Strukturen deutliche Unterschiede (vgl. Abb. 3-1 b und c).

Dagegen halten Ressler et al. die Beteiligung definierter Suboxide am Katalysezyklus aufgrund ihrer geringen Stabilität für unwahrscheinlich. Sie gehen von einer durch

Sauerstoffleerstellen und andere Defektstrukturen geförderten Aktivität des MoO_3 aus [Res2003]. Abb. 3-1 zeigt die Strukturen der in der Diskussion stehenden Phasen.

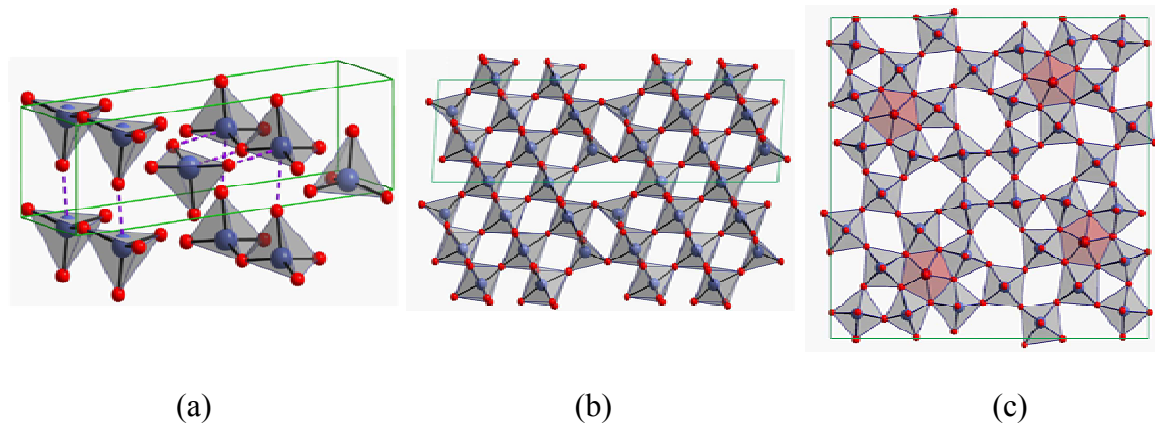


Abb. 3-1: a) MoO_3 , b) Mo_4O_{11} , c) Mo_5O_{14} .

Metastabiles monoklines MoO_3 baut sich aus ecken- und kantenverknüpften MoO_6 -Oktaedern auf, wobei die zweite Metalllage und die dritte Sauerstofflage nur halb besetzt sind. Das thermodynamisch stabile orthorhombische MoO_3 zeigt eine Schichtstruktur aus ecken- und kantenverknüpften Oktaedern.

Die Phasen $\text{Mo}_n\text{O}_{3n-1}$ und $\text{V}_n\text{O}_{2n-1}$ leiten sich durch Scherung von MoO_3 bzw. V_2O_5 ab. Mit der Scherung geht im Falle des MoO_3 eine Verringerung des Sauerstoff/Metall-Verhältnisses einher. Die damit verbundene Ladungsabnahme der Anionenteilstruktur wird durch Ersatz der Mo^{6+} -Atome durch Mo^{5+} kompensiert, was teilweise zur Ausbildung von MoO_4 -Tetraedern (z. B. Mo_4O_{11}) oder pentagonalen MoO_7 -Bipyramiden führt (z. B. Mo_5O_{14}). Tetragonales Mo_5O_{14} besitzt eine Struktur aus pentagonal-bipyramidalen MoO_7 -Polyedern, die mit fünf verzerrten MoO_6 -Oktaedern kantenverknüpft sind. Die MoO_6 -Oktaeder sind untereinander eckenverknüpft und formen entlang der c-Achse Drei-, Vier-, Fünf- und Sechsringe. Die genaue kristallographische Analyse von Mo_5O_{14} findet sich bei Yamazoe und Kihlborg [Yam1975].

Abgeleitet von der MoO_3 -Struktur bilden sowohl das orthorhombische als auch das monokline Mo_4O_{11} Ketten aus 6 stark verzerrten MoO_6 -Oktaedern, die mit je einem vierfach koordinierten Molybdänatom (MoO_4) abschließen. Beim monoklinen Mo_4O_{11} sind zwei MoO_4 - und zwei MoO_6 -Polyeder, bzw. zwei MoO_4 - und vier MoO_6 -Polyeder

verknüpft, wodurch viereckige und sechseckige Kanäle entstehen. Die Polyederketten des orthorhombischen Mo_4O_{11} hingegen sind nur durch zwei MoO_4 - und drei MoO_6 -Polyeder verbunden, so dass fünfeckige Kanäle aufgespannt werden.

Eine ausführliche Übersicht über weitere Strukturen von Molybdän-, Vanadium- und Wolframoxiden sowie deren Mischoxide geben die Dissertationen von Giebeler, Blume und Rödel [Blu2004, Röd2006, Gie2007].

Der Einfluss des Mo/V-Verhältnisses auf die Katalysatorperformance wurde auch von Kunert und Ott mit verschiedenen transienten Techniken untersucht [Kun2003, Ott2004], wobei das Ergebnis der Gruppe von Andrushkevich bestätigt werden konnte. Das Mischoxid mit der Zusammensetzung $\text{Mo}_3\text{V}_1\text{O}_x$ zeigt die höchste Selektivität zu Acrylsäure. Eine Dotierung mit dem redoxstabilen Wolfram führt bei den Mo/V-Mischoxiden zu einer höheren thermischen Stabilität [Die2001, Kun2004]. Aus reaktionstechnischer Sicht ist die Strukturstabilität des Gitters gegenüber dem Sauerstoffeinbau und -ausbau in Bezug auf lange Standzeiten des Katalysators unbedingt notwendig. Sowohl die von Schlögl als auch die von Andrushkevich vorgeschlagene Struktur erlauben die Einlagerung von Wolfram [Eks1976, Die2001, Mes2002]. XAS-Messungen zeigen, dass Wolfram nicht an den Redoxprozessen teilnimmt [Sch2005]. Die ausschließlich eckenverknüpften Wolfram-Sauerstoffoktaeder verhindern eine Agglomeration der kantenverknüpften Metall-Sauerstoffoktaeder über größere Bereiche und führen zu einer gegenüber Sinterungsprozessen stabilen Matrix. Somit bleiben eine hohe Beweglichkeit der Metall-Sauerstoffoktaeder und damit die Redoxaktivität des Katalysators erhalten. Der Einfluss einer Dotierung von Mo/V-Mischoxiden mit Wolfram konnte von Kampe durch Isotopenaustauschexperimente und deren mathematische Modellierung quantifiziert werden [Kam2007b]. So führt eine geringe Dotierung zu einer Erhöhung der Aktivierungsenergie der Totaloxidation und über eine Verringerung der Readsorption von Acrylsäure zu einer höheren Selektivität. Eine weitere Erhöhung des W-Anteils im Mischoxid ($> 25\%$ (mol mol⁻¹) bezogen auf die Metallatome) führt zu einer Segregation von inaktivem WO_3 und somit zu einer Verdünnung des aktiven Materials.

Der Einfluss von Wolfram wurde auch für die ternären Oxide $\text{Mo}_x\text{W}_y\text{O}_z$ und $\text{V}_x\text{W}_y\text{O}_z$ untersucht [Sch2007]. Während die Proben der $\text{Mo}_x\text{W}_y\text{O}_z$ -Reihe für die Oxidation von Acrolein inaktiv sind, zeigt die $\text{V}_x\text{W}_y\text{O}_z$ -Reihe abnehmende Aktivität und zunächst

steigende Selektivität für die Acrylsäurebildung mit steigendem Wolframanteil. Der selektivste Katalysator besitzt ein V/W-Verhältnis von 3:7.

Auch für andere Systeme wie die Oxydehydrierung von Ethan an MoVMnW-Mischoxiden wurde mit Zudosierung von Wolfram zunächst eine Erhöhung des Ethanumsatzes erreicht, mit weiter steigendem W-Anteil nimmt der Umsatz wieder ab [Kar2003].

Die in dieser Arbeit verwendeten Katalysatoren wurden im Rahmen des DFG Schwerpunktprogramms „Brückenschläge zwischen realen und idealen Systemen“ im Hinblick auf ihre Struktur und Performance in der heterogen katalysierten Partialoxidation von Acrolein zu Acrylsäure eingehend untersucht [Kun2003, Ott2004, Gie2006, Gie2007, Kam2007a, Kam2007b]. Ausgehend von den reinen Oxiden V_2O_5 (aktiv, aber unselektiv) MoO_3 (nahezu inaktiv, aber selektiv) und WO_3 (inert) über die ternären Mo/V-Oxide bis zu den Mo/V/W-Oxiden wurde zunächst eine praktikable Präparationsstrategie für aktive und selektive Katalysatoren entwickelt, wobei durch Charakterisierung der Zwischenstufen und Katalysatoren ein besonderer Einfluss der Trocknungsmethode und des Wolframanteils festgestellt werden konnten [Kun2004]. Die Sprühtrocknung führt zu röntgenamorphen bzw. nanokristallinen Strukturen, die eine bessere Performance als definiert kristalline Proben aufweisen. Die Dotierung mit Wolfram führt zu einer besseren Temperaturstabilität dieser amorphen Strukturanteile während der Kalzinierung und zu einer höheren Stabilität des Katalysators unter Reaktionsgas und thermischem Stress. Außerdem zeigt sich mit variierendem W-Anteil eine Korrelation zwischen der Katalysatorperformance und der Menge an Bulksauerstoff, die der Katalysator in einem bestimmten Zeitintervall für die Reaktion bereitstellt [End2007, Kam2007a, Kam2007b]. Für die Katalysatoren wurde die Phasenzusammensetzung in frisch präpariertem Zustand und nach der Reduktion mit Acrolein bzw. nach der Reaktion mit Acrolein und Sauerstoff ermittelt und ein Festkörpermodell entwickelt [Gie2007]. Mittels TEM konnten den amorphen bzw. nanokristallinen Phasenanteilen die Strukturtypen des orthorhombischen MoO_3 und des thermodynamisch metastabilen tetragonalen Mo_5O_{14} -Typ zugeordnet werden. Unter Reaktionsbedingungen bilden sich diese Strukturtypen vermehrt auch aus anderen Ausgangsphasen [Gie2007, Kam2007a]. In XAS-Untersuchungen wurden die

Reduktions- und Reoxidationsvorgänge charakterisiert: So wird Mo^{6+} zu Mo^{4+} und V^{5+} zu V^{4+} . In Gegenwart von Wolfram wird Vanadium weiter zu V^{3+} reduziert [Kam2007a].

Durch die Vereinfachung des industriell eingesetzten Katalysators auf ein binäres oder ternäres Metall(misch)oxid gehen wichtige Eigenschaften eines technischen Katalysators verloren. Erst das quaternäre Mo/V/W-Mischoxid ist selektiv, aktiv und lauffest. Dieses vereinfachte Modellsystem auf Basis von Mo/V/W ist bereits sehr komplex, doch konnten durch die systematische Untersuchung von Precursoren, frisch präparierten Katalysatoren und Reaktorausbauprüben sowie *in situ* Messungen wichtige Details bezüglich Struktur und Dynamik der Katalysatoren gesammelt werden [Kun2003, Ott2004, Dro2005, End2007, Gie2007, Kam2007a, Kam2007b]. Für ein umfassendes Verständnis der Wirkungsweise sind aber weitere Untersuchungen von Festkörperlöslichkeit und -oberfläche sowie die Beantwortung mechanistischer Fragestellungen wie nach dem Einfluss von Wasser notwendig.

3.2 Mechanismus der Acroleinoxidation

Die mischoxidkatalysierte Partialoxidation von Acrolein zu Acrylsäure erfolgt (global und allgemein betrachtet) nach einem Mars-van Krevelen-Mechanismus. Das Substrat wird durch nukleophilen Gittersauerstoff (O^{2-}) oxidiert und der Katalysator durch Sauerstoff aus der Gasphase reoxidiert. Reduktion und Reoxidation des Katalysators können räumlich getrennt voneinander ablaufen. Die Tatsache, dass die Reduktion der Katalysatoren mit Acrolein in Abwesenheit von Sauerstoff möglich ist, der Katalysator mit Sauerstoff reoxidiert werden kann und in einem weiteren Reduktionszyklus vergleichbare Performance zeigt, bestätigt die dem Mars-van Krevelen Mechanismus entsprechende, unabhängig voneinander ablaufende Reduktion und Reoxidation des Katalysators [Kun2003]. Der Sauerstoff wird dann über verschiedene mögliche Wege zu den aktiven Zentren transportiert.

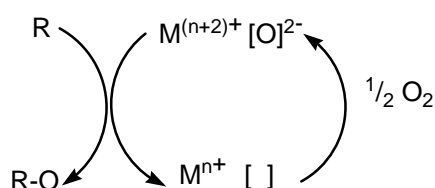


Abb. 3-2: Skizze des Oxidations-Reduktionsmechanismus nach Mars und van Krevelen [Mar1954].

Verschiedene Theorien bestehen dazu, welche synergistischen Effekte zur Bevorzugung der Selektivoxidation gegenüber der konkurrierenden Totaloxidation führen. Grundlegend für eine hohe Selektivität und Reaktivität ist dabei eine mittlere Metall-Sauerstoffbindungsstärke. Im Allgemeinen wird angenommen, dass die metallatomverbrückenden Sauerstoffatome zur Selektivoxidation führen [Her1996, Bie1991].

Das Konzept der *site isolation* [Bor2001, Gra2001] sieht in der Limitierung des dem aktiven Zentrum zur Verfügung stehenden Sauerstoffs die Voraussetzung für eine hohe Selektivität; für die Totaloxidation reicht der Sauerstoff stöchiometrisch nicht aus. Diese Limitierung kann durch eine sorgfältige Einstellung des Reduktionsgrades oder durch die Isolation aktiver Phasen durch inaktive Phasen realisiert sein.

Der zur Verfügung stehende Sauerstoff kann auch durch den Transport desselben an das entsprechende Aktivzentrum begrenzt sein. Hier setzt das Konzept der *phase cooperation* an [Est2002], wobei Sauerstoffspezies möglicherweise entweder durch Oberflächenmigration oder Bulkdiffusion von der Sauerstoffdonorphase zur Sauerstoffakzeptorphase übertragen werden. Möglichst geringe strukturelle Unterschiede zwischen den aneinander grenzenden Phasen führen zu kleinen Oberflächenenergien und erlauben den Transport von O^{2-} durch die Phasengrenze.

Häufig findet man in der Literatur das so genannte *core-shell*- oder *cherry-like*-Modell [Mes2000a, Die2001, Mes2006]: Die Phase im Inneren zeichnet sich durch hohe elektronische Leitfähigkeit und Ionenbeweglichkeit aus und trägt so als Elektronenreservoir zu schnellen Redoxprozessen bei. Die offene Struktur ermöglicht die Sauerstoffdiffusion und dient als Sauerstoffpuffer für die Schale, die eine große Anzahl von aktiven Zentren zur Verfügung stellt. Der Aufbau der Schale mit ihren strukturell und stöchiometrisch fehlgeordneten Metall-Sauerstoffclustern ist im Detail unbekannt.

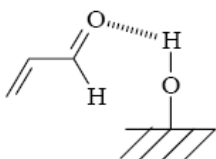
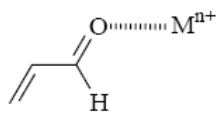
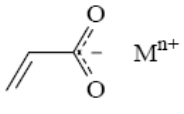
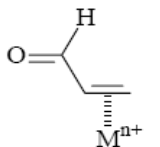
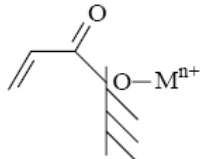
In wenigen Arbeiten existieren Aussagen darüber, welches Aktivzentrum für welchen Schritt im Katalysezyklus einer Partialoxidation verantwortlich ist. Nach Grasselli et al. erfolgen die Chemisorption des Substrats und die Insertion von Sauerstoff durch eine koordinativ ungesättigte, redoxlabile Metallspezies mit kovalentem Charakter in seiner höchsten Oxidationsstufe, häufig ist dies Mo^{6+} . Die Aktivierung der C-H-Bindung übernimmt fast immer Vanadium in seiner höchsten Oxidationsstufe [Gra2003]. Karim et al. benennen Vanadium oder Niob als redoxaktive Zentren, die die Reoxidation von Mo

übernehmen [Kar2003]. Die Ableitung eines Mechanismus erfolgt meist über Oberflächenintermediate, die mittels IR-Spektroskopie beobachtet werden können und auf die im Folgenden eingegangen wird.

Die Literatur kennt drei mögliche Zentren, an denen sich Oberflächenspezies auf Mischoxiden ausbilden können [Kra2000].

- Brönstedt-Zentren: Über OH-Gruppen kann eine Wasserstoffbrückenbindung zum Acrolein eingegangen werden. Diese sind allerdings nur schwache Bindungen, die vermutlich nicht zur Reaktion führen.
- Lewis-Säurezentren (Elektronen-Akzeptorzentren): An koordinativ ungesättigten Übergangsmetallkationen bilden sich Acrylate und π -Komplexe aus.
- Oberflächensauerstoff (Elektronen-Donorzentren): Sauerstoff-Oberflächenionen O^{2-} bilden mit Acrolein carbonylisch gebundene Oberflächenspezies aus.

Tab. 3-1: Oberflächenspezies des Acrolein [And1991, Kra2000, Pop2005].

Zentrum	Struktur	Bezeichnung	Literatur
Brönstedt-Säurezentrum		über Wasserstoffbrücken gebundenes Acrolein	Tri1970, Kub1972
Lewis-Säurezentrum		koordinativ gebundenes Acrolein	Mor1978, Gra1979
		Acrylat	Mor1978, Gra1979, Tic1976, Niw1982, Zhd1968
		π -Komplex	Gra1979, Tic1976
Elektronen-Donor-Zentren		carbonylisch gebundenes Acrolein	Ser1987, Mor1978, Gra1979

Eine ausführliche Diskussion der bei der Oxidation von Propen an verschiedenen Mo/V-Katalysatoren auftretenden Intermediate stammt von Concepción et al. [Con2004]. Abb. 3-3 zeigt die beobachteten Intermediate und die Reaktionsabfolge, die Concepción et al. auf Basis der beobachteten Oberflächenkomplexe ausgehend von Propen formulieren. Die Zwischenstufe zur Acrylsäure ist demnach ein kovalent gebundener asymmetrischer Acrylatkomplex. Acetat- und Formiatkomplexe gelten als Vorläufer für die Bildung von CO und CO₂.

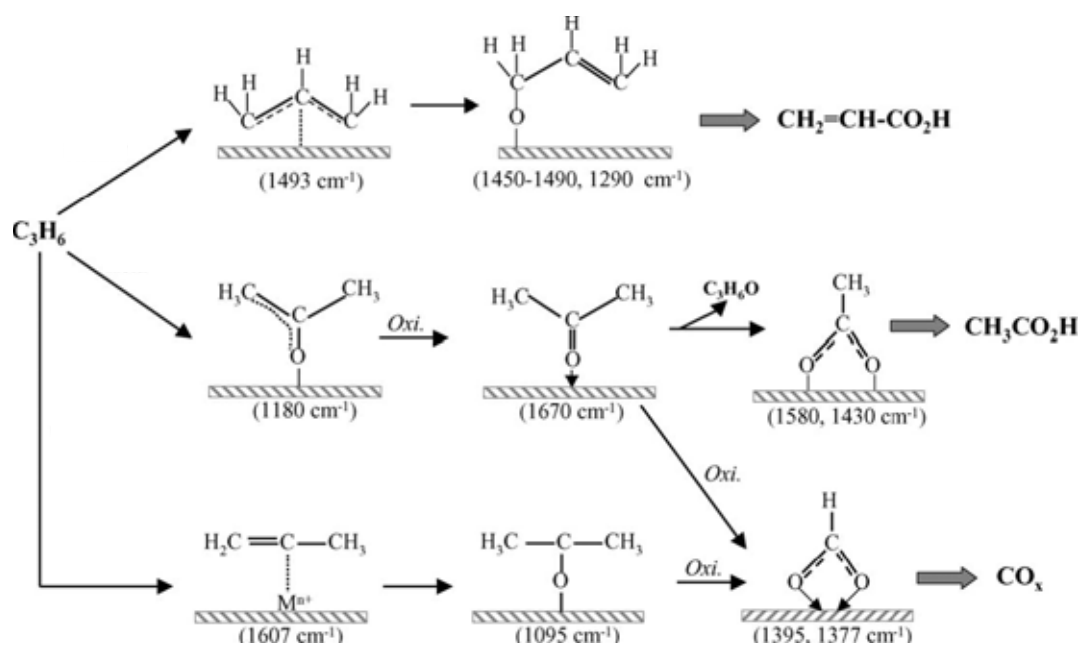


Abb. 3-3: Intermediate bei der Oxidation von Propen an verschiedenen Mo/V-basierten Mischoxiden nach Concepción [Con2004].

Einen detaillierten Reaktionsmechanismus (Abb. 3-4) der Oxidation von Acrolein zu Acrylsäure beschreibt Andrushkevich [And1993]. Im ersten Schritt tritt der Carbonylsauerstoff des Acroleins mit einem Molybdänkation in Wechselwirkung. Die zwei wichtigsten darauf folgenden Intermediate sind ein Komplex mit kovalenter Bindung zwischen dem Carbonylkohlenstoff des Acroleins und Gittersauerstoff (entsprechend dem von Concepción beobachteten Komplex) sowie ein an V^{4+} ionisch gebundener, symmetrischer Acrylatkomplex. Intermediate, die zu den Totaloxidationsprodukten führen, zeigt der Mechanismus von Andrushkevich nicht.

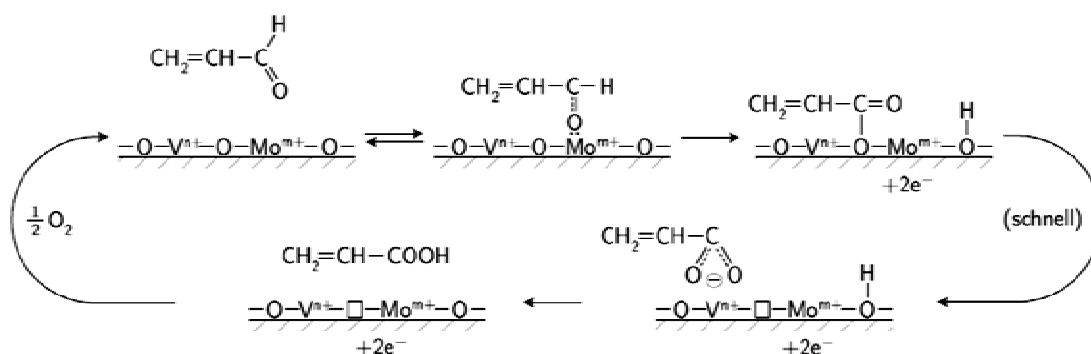


Abb. 3-4: Mechanismus der Oxidation von Acrolein nach Andrushkevich [And1993, Pop2005, Tic1997].

Im Vergleich der Oxidationsgeschwindigkeiten von Acrolein und deuteriertem Acrolein konnte Tichy zeigen, dass der Bindungsbruch der C-H Bindung nicht der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist [Tic1984]. Acrolein (Reaktionsordnung $n = 1$) wird im Gegensatz zu Acrylsäure (Reaktionsordnung $n = 0,5$) nicht dissoziativ adsorbiert [Tic1986].

Von Ott durchgeführte Isotopenaustauschexperimente konnten weitere Details des Mechanismus aufklären. Beim Austausch von $^{16}\text{O}_2$ gegen $^{18}\text{O}_2$ in der Gasphase während der Acroleinoxidation wurde kein gemischtmarkierter Sauerstoff gefunden. Somit konnte ausgeschlossen werden, dass Sauerstoff, der einmal dissoziativ an der Oberfläche adsorbiert wurde, wieder rekombiniert und desorbiert [Ott2004, Dro2005]. Dagegen sind sowohl Acrolein als auch Acrylsäure in der Lage den Carbonylsauerstoff bzw. einen oder beide Carboxylsauerstoffe gegen Sauerstoff aus dem Festkörper zu tauschen, ohne dabei zwangsläufig oxidiert zu werden [Kam2007a, Kam2007b].

Die Isotopenaustauschexperimente konnten besonders in Kombination mit einer mathematischen Modellierung weiterhin die ausgeprägte Beteiligung des Katalysatorbulks beweisen. Danach werden bei den aktivsten Katalysatoren in 10 min bis zu 25 % des im Festkörper gebundenen Sauerstoffs gegen Gasphasensauerstoff ausgetauscht [Kam2007a, Kam2007b, End2007]. Abb. 3-5 zeigt den postulierten Mechanismus. Die postulierte 6-gliedrige Zwischenstufe des Acroleins (und der Acrylsäure) mit gleichwertigen Bindungen des Carbonylkohlenstoffs (bzw. des Carboxylkohlenstoff) zu einem Sauerstoffatom aus dem organischen Substrat und zu einem Sauerstoff aus dem Festkörper erlaubt den beobachteten Sauerstofftausch von

Acrolein (und der Acrylsäure) mit dem Festkörper. Als zweite Kernaussage beinhaltet der Mechanismus die Reoxidation der Oberfläche durch Sauerstoff aus dem Katalysatorbulk.

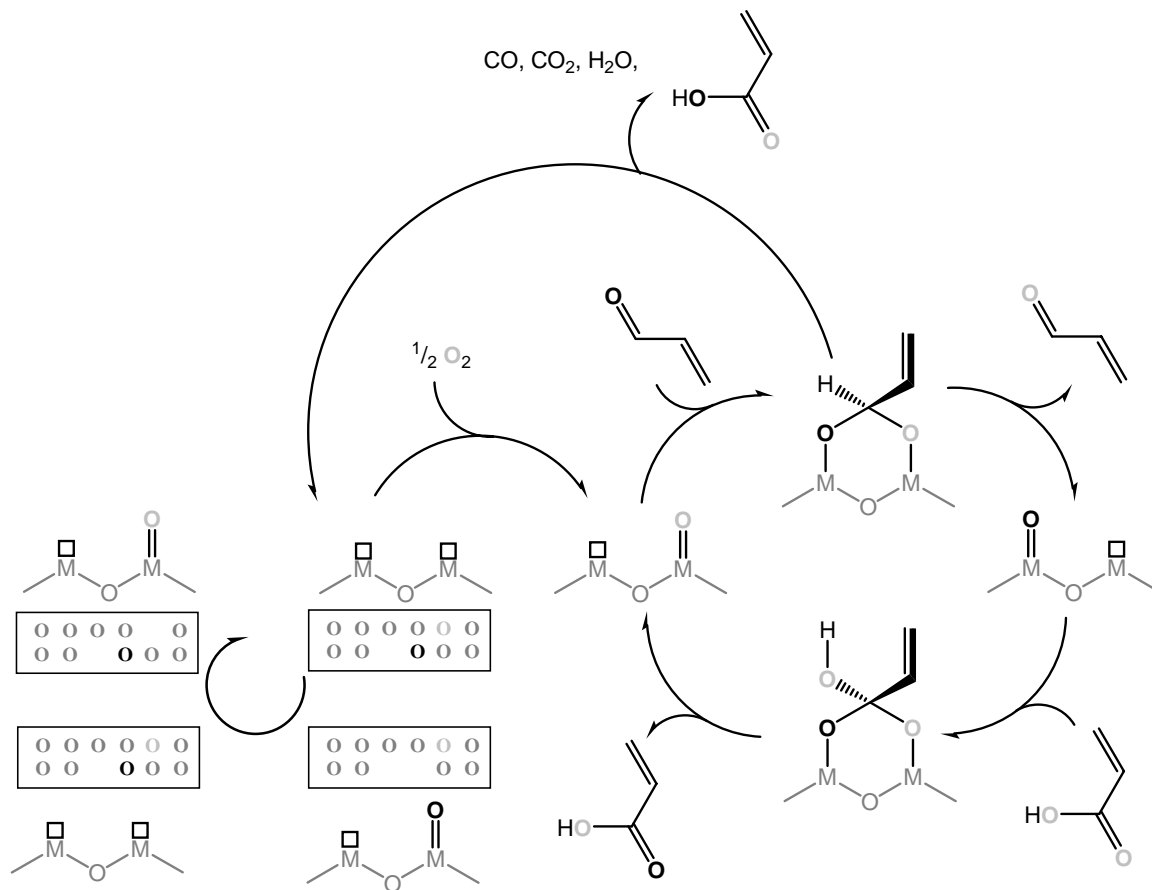


Abb. 3-5: Mechanismus der Oxidation von Acrolein zu Acrylsäure basierend auf den Ergebnissen von Isotopenaustauschexperimenten [Kam2007a, Kam2007b].

Bei den bisher vorgestellten Mechanismen wurde die Beteiligung von Wasser am Mechanismus nicht berücksichtigt. Wie in Kapitel 2 beschrieben, ist Wasser aber immer bei der Reaktion anwesend (Koppelprodukt aus der vorangehenden Oxydehydrierung des Propens, Parallelreaktionsprodukt aus der Totaloxidation des Acroleins) und wird zusätzlich dem Feed beigemischt. Der Zusatz von Wasser zum Feed steigert dabei die Performance der Katalysatoren extrem. Das folgende Kapitel gibt einen Überblick über Untersuchungen zum Einfluss von Wasser auf die Partialoxidation von Acrolein und andere Partialoxidationen an diversen Katalysatoren, deren Ergebnisse möglicherweise übertragbar sind.

3.3 Einfluss von Wasser auf Partialoxidationen

Nicht nur in der Acrylsäuresynthese wird der positive Einfluss des Wassers (Verbesserung der Wärmeabfuhr, Verschiebung der Ex-Grenzen, geringerer Acrylsäurepartialdruck durch Verdünnung des Reaktionsgases mit dem Ergebnis einer höheren Selektivität durch erleichterte Desorption) industriell ausgenutzt [Arp2007]. Bei der Synthese von Formaldehyd aus Methanol im Silberkontaktverfahren wird durch Zusatz von Wasserdampf der Methanolumsatz erhöht, die Rekristallisation von Ag wird gestört und es werden Koksablagerungen vermindert.

Der Einfluss von Wasser in heterogen katalysierten Gasphasenprozessen auf Struktur und Performance der Katalysatoren wurde für verschiedene weitere Partialoxidationen und Oxydehydrierungen ausgehend von unterschiedlichen Edukten und an diversen Katalysatoren untersucht. Wasser wirkt sich zwar in allen Fällen positiv auf die Produktverteilung aus, der Einfluss auf die Aktivität stellt sich allerdings je nach System unterschiedlich dar. Welche Rolle Wasser im Reaktionsgeschehen einnimmt, unterscheidet sich je nach Katalysator und Reaktion. Aber auch für ein und dasselbe System existieren Hinweise auf verschiedene Ursachen. Zur Diskussion stehen physikalische Effekte wie die Funktion als thermischer Ballast, der eine Überhitzung des Katalysators und dessen Verkokung [Yu1991] verhindert, oder die mit der Produktadsorption konkurrierende Adsorption an Aktivzentren [Ere1979, And1993, Sal1996, Sup2005], so dass die Folgeoxidation der Partialoxidationsprodukte unterdrückt wird. Auch die direkte Teilnahme von Wasser als Reaktionspartner bei der Hydratisierung von Kohlenwasserstoffen zu Alkoholen, die wiederum als Intermediate in der Synthese von Aldehyden und Säuren stehen, wird diskutiert [Xie2001, Gul2004, Nov2002]. Eine beschleunigte Reoxidation des Katalysators wird häufig als Grund für die gesteigerte Aktivität genannt [Red2002, Lev1982]. Auf der Festkörperseite gilt eine Modifizierung der Katalysatoroberfläche (Hydroxylierung, Bildung neuer Aktivzentren) [Tic1974, Tic1986, Rec1994, Bet1996] oder des Bulks (Rekristallisation in andere mehr oder weniger aktive Phasen) [Rec1994, Nov2002, Gri2004] als mögliche Ursache für den positiven Effekt von Wasser auf die Reaktion.

In einer Vielzahl von Publikationen beschränkt sich die Untersuchung des Effektes von Wasser auf eine Variation des Partialdrucks, um das Selektivitätsmaximum der

gewünschten Komponente in Abhängigkeit von der Wasserkonzentration zu ermitteln. Hier wird meist eine geförderte Desorption der Oxidationsprodukte als Grund für den positiven Einfluss genannt [Kad1999, Bar1997].

Systematisch wurde die Rolle des Wassers mit Konzentrationsvariationen [Gri2004], Konzentrationssprungmethoden, temperaturprogrammierten Desorptionen [Sal1996], IR [Med2000], EPR [Yu1991] und Isotopenaustauschexperimenten [Sup2005, Nov1976, Sal1995] untersucht. Besonders im Falle der Partialoxidation von Propen oder Propan sowie Buten und Butan wurden an verschiedenen Katalysatoren systematische Untersuchungen durchgeführt, auf die im Folgenden näher eingegangen wird.

Die Oxidation von n-Buten an $\text{VO}_x\text{-TiO}_2$ in Gegenwart und Abwesenheit von Wasser wurde von Suprun [Sup2005] mit transienten Isotopenexperimenten untersucht. In Gegenwart von Wasser erfolgt der Einbau von isotopenmarkiertem Sauerstoff um den Faktor 10 schneller als in Abwesenheit von Wasser bei gleicher Temperatur. Eine gesteigerte Essigsäureproduktion bei verringerter Totaloxidation und ein kurzzeitiges, starkes Ansteigen der Partialoxidationsprodukte nach Zuschalten des Wassers zum Reaktionsgemisch unter sonst stationären Bedingungen deuten auf eine konkurrierende Adsorption des Wassers hin.

Für die Selektivoxidation von Butan sowie Propan an Vanadylphosphaten wurde von verschiedenen Arbeitsgruppen [Vol1996, Ai1998, Zan1998, Lan2003, Lan2004] eine Selektivitätssteigerung bezüglich der Partialoxidationsprodukte durch Wasserzusatz festgestellt. Der Einfluss des Wassers wird hier einer schnelleren Ausbildung der aktiven $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ -Phase unter Reaktionsgas zugeschrieben. Zanthoff et al. stellten für die Isobutenoxidation fest, dass ein $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ -Katalysator in Gegenwart von Wasser in der Lage ist mehr Sauerstoff aufzunehmen. Zwar sinkt der Umsatz, doch wird durch deutlich höhere Selektivität eine höhere Ausbeute an Maleinsäureanhydrid erreicht. Wasser dissoziiert an der Oberfläche und erhöht die Anzahl an OH-Gruppen an der Katalysatoroberfläche durch das Aufbrechen von V-O-V, V-O-P und P-O-P Bindungen, außerdem wird die irreversible Adsorption von Isobuten gehemmt [Zan1998]. Ryumon et al. konnten bei der n-Butanoxidation keine Selektivitätssteigerung durch die Zugabe von Wasser, aber ein schnelleres Erreichen des stationären Zustands [Ryu2006] in Gegenwart von Wasser beobachten, was ebenfalls durch das schnellere Ausbilden der $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ -Phase erklärt wird.

Landi et al. fanden in DRIFTS-Untersuchungen bei der Propanoxidation eine lineare Korrelation zwischen der Acrylsäurebildungsgeschwindigkeit und der Anzahl an Hydroxylgruppen an der Katalysatoroberfläche, deren Ausbildung durch Wasser gefördert wird [Lan2004]. Der Umsatz von Propan geht in Anwesenheit von Wasser zurück.

In der häufig untersuchten Direktoxidation von Propan bzw. Propen zu Acrylsäure an verschiedenen Mischoxiden gilt eine Hydratisierung von Propen zu Isopropanol bzw. eine beschleunigte Oxidation von intermediär gebildetem Allylkohol als der entscheidende Faktor in der Beschleunigung der Reaktion durch Wasser [Xie2001, Nov2002, Gul2004]:

Für die Oxidation von Propen an Pd/SDB¹ fanden Xie et al. [Xie2001], dass in Abwesenheit von Wasser ausschließlich die Totaloxidation stattfindet. Für dieses System postulierten Xie et al. einen Mechanismus, in dem Propen mit Wasser zu Propenol reagiert und nur dieses weiter zu Acrolein reagieren kann, aus dem wiederum Acrylsäure entsteht.

Guliant et al. untersuchten an Mo/V/Te-Oxiden die Oxidation von Propan zu Acrylsäure mit einem zwischen 0 und 66 % (mol mol⁻¹) variierenden Wasseranteil bei 400 °C [Gul2004]. Aus einer mit steigendem Wasseranteil wachsenden Selektivität zu Acrylsäure und CO sowie sinkendem Propen- und CO₂-Anteil bei konstanter Essigsäureselektivität und konstantem Propanumsatz wird auf eine direkte Hydratisierung des gebildeten Propens zu Isopropanol sowie die Bereitstellung einer höheren Anzahl von OH-Gruppen auf der Katalysatoroberfläche geschlossen. Aus dem unterschiedlichen Trend in der Acrylsäure und CO-Bildung im Gegensatz zur CO₂-Bildung bei steigendem H₂O-Partialdruck schließen die Autoren ebenfalls auf eine beschleunigte Desorption der Acrylsäure.

Die gleiche Reaktion wurde von Novakova et al. an Mo/V/Sb/Nb-Oxiden eingehend untersucht [Nov2002]. Auch hier werden die direkte Hydratisierung des gebildeten Propens zu Isopropanol und eine bevorzugte Oxidation von Allylkohol für eine Verdreifachung der Bildungsgeschwindigkeit von Acrylsäure in Gegenwart von Wasser im Feed verantwortlich gemacht. In Versuchen ohne Wasserzusatz wurden außerdem eine Verringerung der Katalysatoroberfläche und eine Umverteilung der Phasenanteile im Katalysator (sinkender Anteil der als aktiv postulierten Mo₅O₁₄-Phase) festgestellt. Die

¹ Styrol/Divinylbenzol-Copolymer

Phasenumwandlung und Verringerung der Oberfläche findet in Gegenwart von Wasser nur langsam statt.

In einer ausführlichen Arbeit untersuchten Saleh-Alhamed et al. den Einfluss von Wasser auf die Partialoxidation von Propen an Sb/Sn/V-Mischoxiden [Sal1996]. Anhand einer Konzentrationsvariation wurde gezeigt, dass in Abwesenheit von Wasser die Bildungsgeschwindigkeit für Acrolein und Acrylsäure in Abhängigkeit von der Propenkonzentration ein Maximum erreicht, in Gegenwart von Wasser dagegen steigt die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Eduktkonzentration. Bei einer Variation des Propen/O₂-Verhältnisses wird die Ausbeute an Acrolein und Acrylsäure durch die Gegenwart von Wasser kaum beeinflusst, die Totaloxidation aber stark unterdrückt. Aus Konzentrationssprungexperimenten, in denen das Zuschalten von Wasser zu einem Peak in der Acrylsäure- und Acroleinkonzentration am Reaktorausgang führt, schließen Saleh-Alhamed et al. auf die Verdrängung von auf der Oberfläche adsorbierten Oxygenaten durch Wasser. Eine nach Abklingen des Peaks langsame Steigerung der Aktivität wird auf die Bildung neuer Aktivzentren durch Wasser an der Oberfläche erklärt. Abb. 3-6 zeigt die von Saleh-Alhamed et al. und Grabowski et al. identifizierten Oberflächenintermediate.

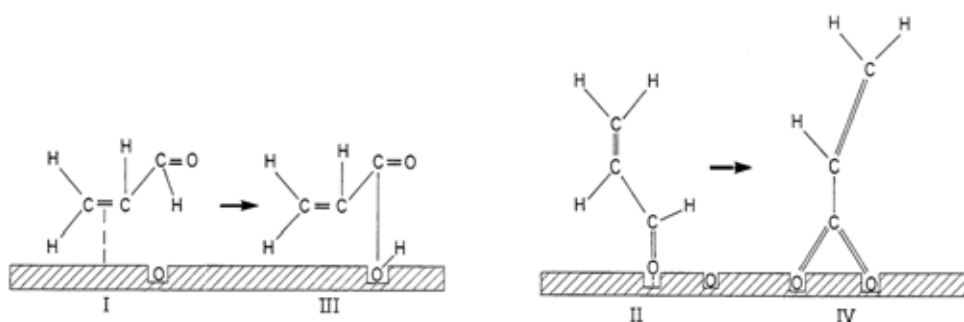


Abb. 3-6: Oberflächenintermediate bei der Oxidation von Acrolein zu Acrylsäure nach Saleh-Alhamed und Grabowski [Gra1979, Sal1995].²

Über Wechselwirkung der π -Elektronen des Acroleins mit dem Katalysator (Komplex I) bildet sich der schwach gebundene Komplex III aus; hier kann Acrylsäure desorbieren. Komplex IV dagegen desorbiert nicht, sondern wird durch benachbarten Gittersauerstoff

² Die negative Ladung des Acrylatkomplexes (IV) und der Ausgleich durch den Festkörper bzw. der Verbleib des Protons sind von den Autoren nicht dargestellt.

totaloxidiert. Der Einfluss von Wasser liegt in der konkurrierenden Adsorption um Adsorptionsplätze des Typs III und verringert den zur Totaloxidation zugänglichen Sauerstoff oder verhindert die Ausbildung des Komplexes IV. Durch eine langsame Verdrängung des Komplexes IV von der Oberfläche durch Wasser werden auch Adsorptionsplätze des Typs II wieder frei. Transiente Isotopenaustauschexperimente, in denen $^{16}\text{O}_2$ im Feed sprunghaft gegen $^{18}\text{O}_2$ ersetzt wurde³, wurden bei Umsätzen durchgeführt, bei denen keine Acrylsäure produziert wird. Die beobachteten Isotopenverteilungen zeigen, dass Sauerstoff aus dem Wasser in die Oxidationsprodukte eingebaut wird, d. h. dass Wasser entweder Sauerstoff mit dem Festkörper austauscht oder an der Bildung von Oberflächenintermediaten beteiligt ist. Das schnellere Abklingen von unmarkiertem CO_2 in Gegenwart von Wasser im Feed spricht für eine geringere Bedeckung an Vorläufern der Totaloxidationsprodukte. Aus der Bestimmung der Reaktionsordnungen für die Produkte Acetaldehyd, Acrolein und CO_2 schlussfolgern die Autoren, dass die Reoxidation des Katalysators der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist und durch die Gegenwart von Wasser stark beschleunigt abläuft. Auch Redlinghöfer, der die Oxidation von Propen im katalytischen Wandreaktor (Basis Mo und Bi) untersuchte, schreibt die Wirkung von Wasser der beschleunigten Reoxidation des Katalysators zu [Red2002].

In Adsorptionsuntersuchungen an Mo/V/W-Mischoxiden für die Oxidation von Acrolein und Methacrolein konnte Böhnke eine Abhängigkeit der Wasseradsorption vom Reduktionsgrad des Katalysators feststellen. In Kombination mit einer Erhöhung des Acroleinumsatzes in Gegenwart von Wasser in einem Temperaturbereich, in dem die Reoxidation der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist, schließt auch Böhnke auf eine beschleunigte Reoxidation des Katalysators [Böh2000].

Bereits in den 70er Jahren wurde in Isotopenmarkierungsexperimenten mit H_2^{18}O für die Partialoxidation von Propan an Mo/W/Sn/Te-Mischoxiden gezeigt, dass der Sauerstoff des Wassers mit Katalysatorsauerstoff tauscht und sich die bei der Wasseradsorption ausgebildeten Hydroxylgruppen katalytisch auf den Sauerstoffeinbau auswirken, wodurch die Reoxidation des Katalysators deutlich beschleunigt wird [Nov1976, Wra1973]. Levy et al. postulierten 1982 einen Mechanismus, der sowohl den Sauerstoffaustausch als auch die katalytische Wirkung von Wasser erklärt. Die katalytische Wirkung beruht auf der

³ Die Isotopenaustauschtechnik SSITKA wurde auch in dieser Arbeit angewendet. Die Versuchstechnik und das Potential der Methode werden im Kapitel 4.3 ausführlich erläutert.

Spaltung des zweikernigen Peroxokomplexes durch die Hydroxylgruppe in eine einkernige Hydroperoxidgruppe und eine Sauerstoffbrücke (siehe Abb. 3-7). Anschließend kann leicht Wasser abgespalten werden [Lev1982].

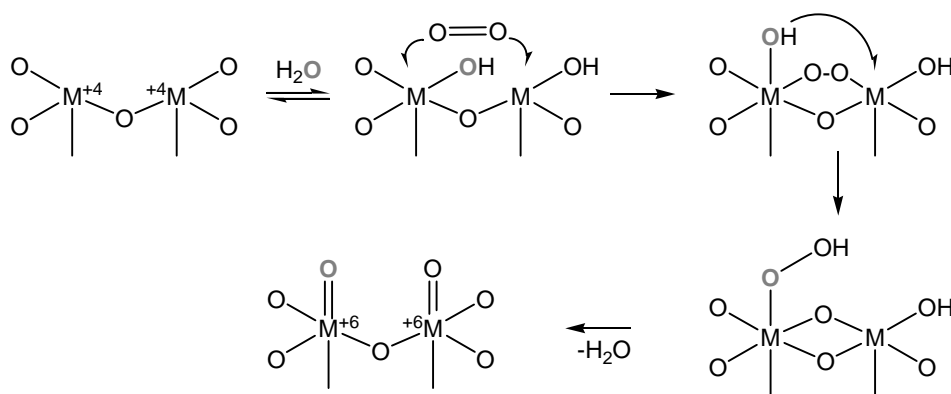


Abb. 3-7: Katalytische Wirkung von Wasser auf den Sauerstoffeinbau [Lev1982].

Für den von Levy vorgeschlagenen Mechanismus bestehen weitere Hinweise. So wurden auch von Novakova et al. in Isotopenexperimenten mit massenspektrometrischer Gasphasenanalyse Anzeichen für die Existenz von Hydroperoxidgruppen gefunden [Nov1976]. Außerdem zeigte Böhnke die Freisetzung von Wasser nach erfolgter Reoxidation an Mo/V-Mischoxiden und eine Abhängigkeit der Wasseradsorptionsisothermen vom Reduktionsgrad [Böh2000]. Die Autoren Lee und Wachs zeigen an verschiedenen auf SiO₂ geträgerten Übergangsmetalloxiden der Gruppen 5-7 (V₂O₅, Nb₂O₅, CrO₃, MoO₃, WO₃, Re₂O₇) den Tausch von Sauerstoff mit H₂¹⁸O mittels Raman-Spektroskopie [Lee2008]. Im geträgerten Vanadiumoxid werden sowohl endständige V=O als auch verbrückende V-O-V-Sauerstoffatome gegen Sauerstoff aus dem Wasser ausgetauscht [Jeh1996].

Im Gegensatz zu den bis hierher zitierten Publikationen schließt Grißtede eine beschleunigte Reoxidation des Katalysators durch Wasser aus. Sie untersuchte die Partialoxidation von Propan an Katalysatoren auf Basis von Mo/V/Te/Nb und fand eine Reaktionsordnung von $n = 0$ bezüglich Sauerstoff. Auch schließt sie eine Verhinderung von Kornüberhitzung als Grund für eine bessere Selektivität aufgrund des ebenfalls steigenden Umsatzes aus [Gri2004].

Tichy et al. untersuchten die Oxidation von Acrolein an Mo/V-Mischoxiden mit einem formalen Mo/V-Verhältnis von 5:1. In zeitabhängigen Messungen von V^{4+} unter O_2 und O_2/H_2O finden Tichy et al. eine langsamere Reoxidation des Katalysators in Anwesenheit von Wasser. Die positive Wirkung des Wassers sieht Tichy stattdessen im Einklang mit dem von Andrushkevich postulierten Mechanismus der Oxidation von Acrolein zu Acrylsäure in einer Verdrängung des Oberflächen-Acrylatkomplexes durch Wasser. Möglicherweise findet auch die direkte Protonierung des Acrylatkomplexes statt, denn außerdem konnte gezeigt werden, dass Wasser dissoziativ adsorbiert (eine Reaktionsordnung von $n = 0,5$ bezüglich Wasser wurde gefunden) und die Anzahl an Brönstedt-Zentren durch Wasser erhöht wird [Tic1976, Tic1986, Tic1997].

Zusammengefasst konnte für verschiedene mischoxidkatalysierte Partialoxidationen eine *Selektivitäts- und/oder Umsatzsteigerung* durch die Zugabe von Wasser zum Feed beobachtet werden. Die meist genannten Gründe für den positiven Einfluss des Wassers sind eine konkurrierende Adsorption von Wasser und Acrylsäure (bzw. deren erleichterte Desorption), die beschleunigte Reoxidation des Katalysators und eine direkte Protonierung (z. B. des Acrylatkomplexes) durch an der Oberfläche neu gebildete OH-Gruppen. Alle diese *Gründe werden aber kontrovers diskutiert*. Im folgenden Kapitel wird die Strategie vorgestellt, mit der die genannten Punkte für die Partialoxidation von Acrolein an Mo/V/W-Mischoxiden bestätigt oder widerlegt und wie weitere Informationen zum Mechanismus gewonnen werden sollen.

4 Strategie und Versuchsplanung

Um die Wirkung des Wassers im Reaktionsmechanismus der Oxidation von Acrolein zu Acrylsäure genau zu lokalisieren, gilt es, die Reaktion systematisch und mit verschiedenen Methoden zu untersuchen. Transiente Versuchstechniken eignen sich besonders zur Untersuchung kinetischer Fragestellungen [Hu2003]. Sie bieten Zugang zu Informationen, die aus Messungen unter stationären Bedingungen nicht erhältlich sind [Sha1995, Ber2008]. Dazu wird das System einer Störgröße ausgesetzt und dessen Relaxation in den neuen stationären Zustand zeitaufgelöst verfolgt. Als Störgrößen eignen sich Druck, Temperatur oder Konzentration. Die Störfunktion (Abb. 4-1) ist üblicherweise eine Sprungfunktion, Pulsfunktion oder eine Funktion mit konstanter Steigung.

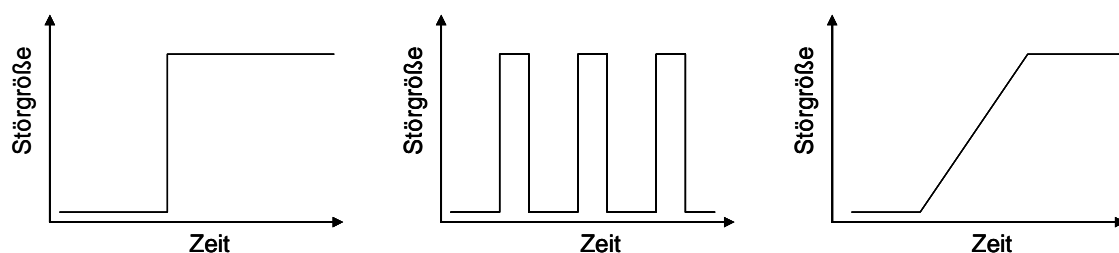


Abb. 4-1: Übliche Störfunktionen bei transienten Methoden: Sprung, Puls bzw. Frequenz oder konstante Rate. Störgrößen können z. B. Temperatur, Druck oder Konzentration sein.

Je nach Fragestellung ist die Wahl zwischen verschiedenen Zusammensetzungen der Gasphase möglich. Aus der Gaszusammensetzung resultieren unterschiedliche Reaktionsklassen, die zu einer weiteren Einteilung der transienten Methoden führen. Tab. 4-1 gibt einen Überblick:

Tab. 4-1: Einteilung der transienten Methoden nach Reaktionstyp (RM = Reduktionsmittel).

Gaszusammensetzung	Reaktionstyp	Bezeichnung der temperaturprogrammierten Methode	Bezeichnung der konzentrationsprogrammierten Methode
Inertgas	Desorption	TPD	CPD
RM	Reduktion	TPR	CPR
O ₂	Oxidation	TPO	CPO
RM + O ₂	Reaktion	TPReaktion	CPReaktion

Die Vorteile der TPReaktion sind eine dem technischen Prozess ähnliche Zusammensetzung der Gasphase und ein über die Reaktion annähernd konstanter Reduktionsgrad des Katalysators. Die TPO und TPR dagegen erlauben eine Auftrennung der einzelnen Reaktionsschritte. Durch Konzentrationssprungexperimente mit isotoopenmarkierten Komponenten können detaillierte Informationen über den Mechanismus gewonnen werden.

Im Folgenden werden die angewendeten Versuchstechniken vorgestellt und das Ziel des jeweiligen Versuchs im Hinblick auf die Aufklärung des Einflusses von Wasser auf den Reaktionsmechanismus definiert.

4.1 TP- und CPReaktion - Einfluss von Wasser auf die Performance

In dieser Arbeit wurde der *Wassereinflusses auf die Katalysatorperformance* durch temperaturprogrammierte Reaktionen bestimmt. TPReaktionen eignen sich zur schnellen Charakterisierung der Performance von Katalysatoren in Abhängigkeit von der Temperatur. Hierbei wird als Störgröße die Temperatur mit konstanter Heizrate verändert. Während des Experiments kann die Gasphasenzusammensetzung mit einer geeigneten Analytik (in dieser Arbeit mit einem Massenspektrometer) verfolgt und aus den Konzentrationen die Größen Umsatz an Acrolein sowie Selektivität und Ausbeute bezüglich Acrylsäure in Abhängigkeit von der Temperatur berechnet werden. Im Vergleich von TPReaktionen, die in Anwesenheit bzw. in Abwesenheit von Wasser im Feed durchgeführt wurden, lässt sich der Einfluss von Wasser auf Umsatz und Selektivität über den gesamten gemessenen Temperaturbereich quantifizieren. Die Temperaturabhängigkeit des Einflusses von Wasser stellt sich in der Literatur unterschiedlich dar: Novakova et al. berichten, dass es bei der Umsetzung von Propan an Mo/V/Sb/Nb-Mischoxiden zwei Temperaturbereiche gibt, in denen sich der Zusatz von Wasser unterschiedlich auswirkt. So wird unterhalb von 693 K durch geringe Zusätze von Wasser (bis 10 %) keine Selektivitätssteigerung bzgl. Acrylsäure erzielt. Für Wasserkonzentrationen größer 20 % wird ein linearer Anstieg der Selektivität mit der Temperatur beobachtet, ab 693 K steigt die Selektivität zu Acrylsäure mit steigender Temperatur steiler an [Nov2002]. In den Untersuchungen von Landi et al. ist für jede

Temperatur eine Steigerung der Performance durch die Zugabe von Wasser zu beobachten [Lan2005]. Suprun et al. stellten bei der Oxidation von Buten an $\text{VO}_x\text{-TiO}_2$ fest, dass der Einfluss von Wasser mit steigender Temperatur abnimmt.

TPReaktionen sind auch eine schnelle Methode, um auf die Langzeitstabilität des Katalysators zu schließen. Anstatt den Katalysator über lange Zeit stationär zu fahren und eine Veränderung der Performance mit der Zeit zu bestimmen, wird die Temperatur im in dieser Arbeit verwendeten Temperaturprogramm kurzzeitig wesentlich über die gängige Betriebstemperatur angehoben, so dass der Katalysator thermischem Stress ausgesetzt ist und die Deaktivierung sozusagen kinetisch aktiviert wird. Die Wiederholung der TPReaktionen an derselben Katalysatorprobe gibt dann über den Vergleich der Performance in den aufeinanderfolgenden Zyklen Auskunft über die Katalysatorstabilität. Die Wiederholung der TPReaktionen in Anwesenheit von Wasser kann nun eine andere Veränderung der Performance von Zyklus zu Zyklus aufzeigen, als die Wiederholung der TPReaktionen in Abwesenheit von Wasser. So lässt sich über TPReaktionen der *Einfluss von Wasser auf die Stabilität des Katalysators* beurteilen. In der Literatur wird der Einfluss von Wasser auf die Langzeitstabilität unterschiedlich befunden: Es wird sowohl eine durch Wasser beschleunigte Deaktivierung durch Überoxidation des Katalysators beschrieben [Lev1982], als auch eine verlangsamte Deaktivierung durch die Verminderung von Verkokung in Gegenwart von Wasser sowie eine schnellere Bildung der aktiven Phasen in Gegenwart von Wasser, was zu kürzeren Einfahrprozessen führt [Nov2002, Vol1996, Zan1998, Lan2003, Ryu2006].

Die Wiederholung der temperaturprogrammierten Messungen mit unterschiedlichen Wasserkonzentrationen erlaubt es weiterhin, einen *Zusammenhang zwischen der Performance und der Wasserkonzentration* in Abhängigkeit von der Temperatur abzuleiten. Die Abhängigkeit der Performance von der Wasserkonzentration wurde bereits mehrfach untersucht [Bal2004, Lan2005, Nov2002, Gri2004]. Die optimalen Konzentrationen gehen dabei weit auseinander. Während Grißtede bei der Partialoxidation von Propen an MoVTaNb-Katalysatoren keine weitere Steigerung der Performance bei Wasserkonzentrationen über 20 % findet [Gri2004], werden teilweise bis zu 40 % Wasser als optimaler Anteil im Feed angegeben [Nov2002].

Durch Variation der Edukte kann die TPReaktion Informationen zu weiteren Fragestellungen geben: So wurden TPReaktionen mit Acrylsäure als Edukt durchgeführt,

um Aussagen über den *Einfluss von Wasser auf die unerwünschte Folgereaktion* von Acrylsäure zu den Totaloxidaionsprodukten treffen zu können.

Die TPReaktionen eignen sich auch zur *Planung der stationären Isotopenaustauschexperimente SSITKA* (siehe Abschnitt 4.3) und wurden mit den Isotopomeren des Wassers H_2^{18}O und D_2O durchgeführt. Im Falle des D_2O dienen sie auch zur Untersuchung eines möglichen *kinetischen Isotopeneffektes*.

Tab. 4-2: Übersicht über die temperatur- und konzentrationsprogrammierten Reaktionen zum Wassereinfluss auf die Katalysatorperformance. Die genaue Versuchsdurchführung ist in Abschnitt 5.3.1 beschrieben.

Experiment	Ziel
TPReaktionen mit O_2 und Acr in An- und Abwesenheit von Wasser im Feed	Bestimmung der Temperaturabhängigkeit des Einflusses von Wasser
Zyklische TPReaktionen mit O_2 und Acr in An- und Abwesenheit von Wasser im Feed	Charakterisierung des Wassereinflusses auf Langzeitstabilität und Einfahrprozesse des Katalysators
TPReaktionen mit O_2 , Acr und unterschiedlichen Wasserkonzentrationen im Feed	Bestimmung der Konzentrationsabhängigkeit des Wassereinflusses
TPReaktionen mit O_2 und Acs als Edukt in An- und Abwesenheit von Wasser im Feed	Charakterisierung des Einflusses von Wasser auf die Folgeoxidation von Acrylsäure
TPReaktion mit O_2 , Acr und H_2^{18}O sowie O_2 , Acr und D_2O	Planung von Isotopenexperimenten (SSITKA)
TPReaktion mit O_2 , Acr und D_2O im Vergleich zur TPReaktion mit O_2 , Acr und H_2O	kinetischer Isotopeneffekt
Wassersprungexperimente, bei denen im stationären Zustand Wasser zu- und abgeschaltet wird	Einfluss von Wasser auf die Adsorption/Desorption

Konzentrationsprogrammierte Messungen, in denen z. B. im stationären Zustand eine Konzentration sprunghaft verändert wird, können mechanistische Hinweise auf den Einfluss von Wasser geben. In der Literatur wird häufig die beschleunigte Desorption der Acrylsäure von der Oberfläche durch konkurrierende Adsorption von Wasser als Grund für eine höhere Selektivität der Partialoxidation [Sal1996] genannt. Ob dies für das vorliegende Reaktionssystem der Fall ist, kann durch das sprunghafte Zu- und Abschalten von Wasser zum Reaktionsgemisch geklärt werden: Wird beim Zuschalten von Wasser kurzzeitig vermehrt Acrylsäure gebildet, spricht dies für eine Verdrängung von

Acrylsäure von der Oberfläche durch Wasser, beim Abschalten von Wasser muss dementsprechend kurzzeitig weniger Acrylsäure detektiert werden, da mehr Adsorptionsplätze zur Verfügung stehen. Das Experiment kann auch darauf hindeuten, ob es sich bei dem Einfluss von Wasser um reine Oberflächenreaktionen handelt, in diesem Fall wird der neue stationäre Zustand wesentlich schneller erreicht werden, als wenn sich die Gegenwart von Wasser in einer Veränderung der Struktur des Festkörpers auswirkt. Die geplanten temperatur- und konzentrationsprogrammierten Messungen sind in Tab. 4-2 mit dem jeweils verfolgten Ziel gegenübergestellt.

4.2 TPR/TPO - Einfluss von Wasser auf Teilreaktionen des Katalysezyklus

Während bei temperaturprogrammierten Reaktionen die Reduktion und die Oxidation des Katalysators gleichzeitig ablaufen, können diese beiden Teilschritte in temperaturprogrammierten Reduktionen (TPR) und temperaturprogrammierten Oxidationen (TPO) getrennt von einander untersucht werden.

Der Wassereinfluss auf die Reduktionsgeschwindigkeit und die vom Katalysator für die Reaktion bereitgestellte Menge an Sauerstoff wird hier durch den Vergleich der beiden Experimente mit und ohne Wasser anhand der Lage der Eduktverbrauchs- und Produktbildungspeaks auf der Temperaturachse sowie der integralen Auswertung der Oxidationsprodukte verfolgt. Die Experimente zeigen durch Überprüfen der Kohlenstoffbilanz, ob die Bildung eines Cokelayers durch die Anwesenheit von Wasser vermindert wird, wie es in der Literatur diskutiert wird [Arp2007, Yu1991].

Eine nachfolgende temperaturprogrammierte Oxidation kann den in der Literatur diskutierten Einfluss von Wasser auf die Reoxidation des Katalysators belegen, falls die Reoxidation des Katalysators (sichtbar durch den Verbrauch von Sauerstoff) in Gegenwart von Wasser bei niedrigeren Temperaturen erfolgt [Red2002, Nov2002, Zan1998, Lev1982]. In Tab. 4-3 sind die geplanten temperaturprogrammierten Reduktionen und Oxidation mit dem verfolgten Ziel zusammengestellt.

Tab. 4-3: Übersicht über TPR und TPO zum Einfluss von Wasser auf Teilreaktionen des Katalysezyklus. Die genaue Versuchsdurchführung ist in Abschnitt 5.3.2 beschrieben.

Experiment	Ziel
TPR in Anwesenheit und Abwesenheit von Wasser im Feed	Einfluss von Wasser auf die Reduktionsgeschwindigkeit des Katalysators, Quantifizierung des vom Katalysator bereitgestellten Sauerstoffs, Einfluss von Wasser auf die Verkokung des Katalysators
TPO in Anwesenheit und Abwesenheit von Wasser im Feed nach reduktiver Vorbehandlung	Einfluss von Wasser auf die Reoxidationsgeschwindigkeit des Katalysators
TPR mit Acrylsäure und TPO jeweils in Anwesenheit und Abwesenheit von Wasser im Feed	Einfluss von Wasser auf die Folgeoxidation von Acrylsäure

4.3 SSITKA - Mechanistische Details der Beteiligung von Wasser

Isotopenexperimente erlauben es, den Reaktionspfad einzelner Atome zu verfolgen. Eine besondere Form der Isotopenaustauschexperimente ist die SSITKA.

Das Akronym SSITKA steht für *steady state isotopic transient kinetic analysis* und bezeichnet eine Isotopenaustauschtechnik, bei der im stationären Zustand ein Edukt sprunghaft gegen sein isotopenmarkiertes Äquivalent ausgetauscht wird. Die Antwort des Systems wird massenspektrometrisch verfolgt. In einer Vielzahl von Reaktionen hat die SSITKA zur Aufklärung mechanistischer und kinetischer Details beigetragen, wobei verschiedene Isotope bzw. Isotopomere eingesetzt wurden. Die Dissertationen von Kampe und Ott beinhalten jeweils eine detaillierte Übersicht über die entsprechende Primärliteratur [Kam2007b, Ott2004]. Zur Untersuchung des Einflusses von Wasser bieten sich der Austausch von Gasphasensauerstoff $^{16}\text{O}_2$ gegen sein Isotop $^{18}\text{O}_2$ in Gegenwart und Abwesenheit von Wasser an sowie der Austausch von H_2^{16}O gegen H_2^{18}O und H_2O gegen D_2O , um die Reaktionswege von aus dem zugesetzten Wasser stammenden Sauerstoff und Wasserstoff zu verfolgen. Aus Isotopenexperimenten mit H_2^{18}O von Novakova [Nov1976] geht hervor, dass Wasser mit dem Festkörpersauerstoff tauscht und bei der Propanoxidation in Acrolein eingebaut wird. Kampe konnte keinen Isotopentausch des Wassers bei der Dosierung von $^{18}\text{O}_2$ und Wasser feststellen [Kam2007]. Interessante Fragen sind z. B., ob Wasser auch am vorliegenden Katalysator tauscht, und wenn ja, ob der aus dem Wasser stammende Sauerstoff nur in bestimmte

Produkte eingebaut wird. Aus der SSITKA lassen sich aber nicht nur mechanistische sondern auch kinetische Details ableiten. Im Folgenden wird in die Technik der Methode eingeführt und aufgezeigt, welche Informationen im Allgemeinen direkt aus der SSITKA zugänglich sind.

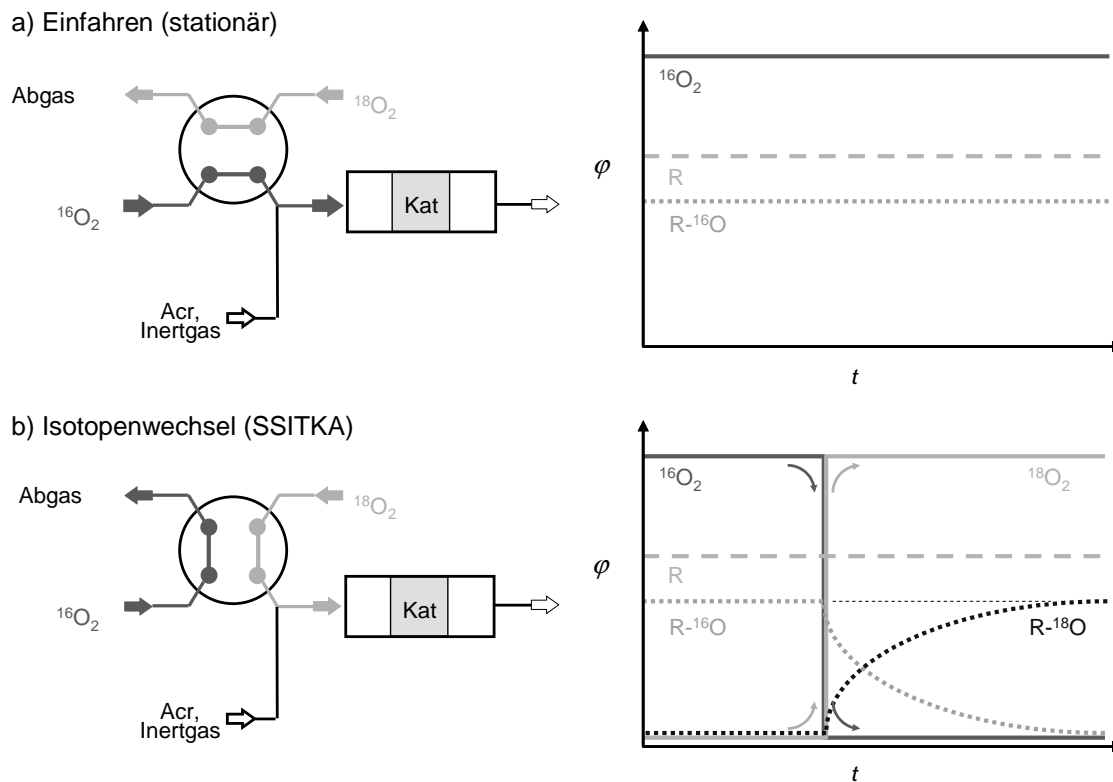


Abb. 4-2: Schematische Darstellung der SSITKA. Links im Bild ist die Stellung des 4-Wegeventils, über das zwischen markiertem und unmarkiertem Sauerstoff gewechselt werden kann. Rechts im Bild ist schematisch das massenspektrometrisch erfasste Konzentrationsprofil am Reaktorausgang abgebildet.

Am Beispiel des Isotopenaustauschs $^{16}\text{O}_2$ gegen $^{18}\text{O}_2$ in der Gasphase erläutert die Abb. 4-2 schematisch das Prinzip der SSITKA. Zunächst wird der Katalysator über einen längeren Zeitraum isotherm und unter Reaktionsbedingungen eingefahren, so dass sich ein stationärer Zustand einstellt. Zum Zeitpunkt $t = t_0$ wird $^{16}\text{O}_2$ in der Gasphase sprunghaft gegen $^{18}\text{O}_2$ ersetzt. Die Antwort des Systems, der Einbau des Isotops in die Reaktionsprodukte, wird zeitaufgelöst verfolgt. Die Konzentration der unmarkierten Spezies $\text{R-}^{16}\text{O}$ klingt ab, die Konzentration der isotoopenmarkierten Spezies $\text{R-}^{18}\text{O}$ steigt an. Die Konzentration der Komponente R, die keinen Sauerstoff trägt, bleibt konstant.

In der SSITKA wird die Katalysatoroberfläche betrachtet, als wäre sie aus untereinander verbunden Pools aufgebaut [Sha1995]. Für jede adsorbierte Reaktionsspezies existiert ein separater Pool. Ausgehend von diesem Modell kann bereits aus der Form der abfallenden Konzentrationskurve der unmarkierten Spezies (auch Relaxationskurve genannt) auf mechanistische Details der Oberflächenreaktion geschlossen werden. Die Relaxationskurve von Produkten, die nur eine adsorbierte Zwischenstufe durchlaufen, fällt sofort nach dem Sprung exponentiell ab. Entsteht ein Produkt parallel aus mehreren Zwischenstufen, ist der Konzentrationsverlauf die Summe mehrerer Exponentialkurven. Eine S-förmige Kurve zeigen Produkte, die zwei „hintereinander geschaltete“ Pools durchlaufen. Wenn der Katalysator die einzige ^{16}O -Quelle während des Experiments darstellt, laufen alle Konzentrationen der unmarkierten Spezies gegen null [Sha1995].

Aus den Isotopenverteilungen in den verschiedenen Produkten kann auf weitere Details des Reaktionsnetzes geschlossen werden. Wird z. B. in verschiedenen Produkten dieselbe Isotopenverteilung gefunden, ist das ein Hinweis darauf, dass beide Produkte aus demselben Intermediat bzw. an demselben Aktivzentrum gebildet werden. Wichtig sind hierbei Experimente zum sekundären Isotopenaustausch der Produkte, d. h. die Beantwortung der Frage, ob das isotopenmarkierte Element nur durch die Reaktion eingebaut wird oder auch durch Readsorption des Produkts an der Katalysatoroberfläche.

Durch Auswertung der sogenannten Relaxationskurven, der Antwort des Systems auf den Sprung, können kinetische Parameter ermittelt werden.

Aus herkömmlichen Experimenten unter stationären Bedingungen kann die Reaktionsgeschwindigkeit nur als Produkt aus der Geschwindigkeitskonstante k und der Oberflächenbedeckung Θ ermittelt werden:

$$TOF = k \cdot \Theta$$

4-1

TOF: Turnover Frequency / s^{-1}

k : Geschwindigkeitskonstante / s^{-1}

Θ : Oberflächenbedeckung.

Die SSITKA erlaubt die Bestimmung der einzelnen Größen: Stellt sich der neue stationäre Wert nach dem Sprung schnell ein, deutet dies auf eine hohe

Geschwindigkeitskonstante und eine kleine Oberflächenbedeckung hin, stellt sich der neue stationäre Wert langsam ein, resultiert der Wert der TOF aus einer hohen Oberflächenbedeckung und einer kleinen Geschwindigkeitskonstante. Es können Konzentrationen von Festkörperspezies bzw. an die Katalysatoroberfläche gebundener Zwischenstufen, die mittlere Verweilzeit von Zwischenstufen an der Oberfläche und die Geschwindigkeitskonstante getrennt voneinander bestimmt werden [Sha1995].

Diffusions-, Chromatographie- und Adsorptionseffekte, die sich auf die mittlere Verweilzeit der Intermediate an der Oberfläche auswirken können, sind weitere Phänomene, die bei der Auswertung von SSITKA-Experimenten beachtet werden müssen. Besonders die Readsorption von Produktspezies ist schwierig zu behandeln. Findet die Readsorption von Produkten oder anderer Spezies an Aktivzentren statt, führt dies zu einer Abnahme der Reaktivität. Werden diese Spezies an unreaktiven Zentren adsorbiert, bleibt die Aktivität zwar erhalten, die ermittelte Oberflächenkonzentration ist aber die Summe der an reaktiven und unreaktiven Zentren adsorbierten Spezies. Die Verweilzeit der Intermediate an der Oberfläche wird somit überbestimmt, die Reaktivität unterbestimmt [Sha1995].

Die Acroleinoxidation an den vorliegenden Mischoxiden stellt ein hochkomplexes System dar und die Auswertung der SSITKA gestaltet sich in diesem Fall äußerst kompliziert. Wie in Kapitel 3.2 beschrieben, ist Acrolein in der Lage, seinen Carbonylsauerstoff gegen Sauerstoff aus dem Festkörper auszutauschen [Ott2004, Dro2005]. Auch Acrylsäure ist in der Lage einen oder beide Carboxylsauerstoffatome gegen Sauerstoff aus dem Katalysator zu tauschen. Außerdem wird Sauerstoff aus dem Inneren des Katalysators in einer langsamen Austauschreaktion an die Oberfläche gefördert [Kam2007a, Kam2007b, End2007].

Somit existieren während der Dosierung von $^{18}\text{O}_2$ weitere Quellen für unmarkierten Sauerstoff (Acrolein und Bulk des Katalysators). Die Konzentrationen der unmarkierten Oxidationsprodukte nehmen nicht auf null ab und die Relaxationskurven entsprechen nicht der reinen Verweilzeit der Zwischenstufen auf der Festkörperoberfläche.

Auf Basis eines zugrunde gelegten Reaktionsmodells lassen sich durch kinetische Modellierung und Anpassung an die experimentellen Daten weitere kinetische Größen berechnen. Der postulierte Mechanismus kann bei Übereinstimmung der simulierten Daten mit den experimentell bestimmten Daten bestätigt werden [Ott2004].

SSITKA mit $^{16}\text{O}_2$ - $^{18}\text{O}_2$

Aus den transienten Antwortkurven einer SSITKA, bei der in Anwesenheit und Abwesenheit von Wasser im Feed $^{16}\text{O}_2$ gegen $^{18}\text{O}_2$ getauscht wird, kann die Verweilzeit der einzelnen Komponenten auf der Oberfläche berechnet und im Vergleich der Messungen mit und ohne Wasser beurteilt werden, ob Wasser zu einer kürzeren Verweilzeit von Acrylsäure auf der Oberfläche führt, was ein Hinweis auf die in der Literatur diskutierte Verdrängung von Acrylsäure von der Oberfläche durch Wasser ist [Nov2002, Ai1998, Kad1999, Ved1996, Med2000, Sup2005, Lin2001]. Die Bestimmung der Oberflächenbedeckung zeigt, ob die Anwesenheit von Wasser z. B. zur Ausbildung von weiteren Aktivzentren auf der Oberfläche und somit zu einer höheren Bedeckung an Acrylsäure oder durch z. B. konkurrierende Adsorption [Sal1996] zu einer kleineren Oberflächenbedeckung führt.

Die Bestimmung der Isotopenverhältnisse in den Reaktionsprodukten führt zu ersten Hinweisen auf die direkte Beteiligung von Wasser am Reaktionsgeschehen, da es neben Acrolein eine zusätzliche ^{16}O -Quelle während der Dosierung von $^{18}\text{O}_2$ darstellt.

SSITKA mit H_2^{16}O - H_2^{18}O

Die SSITKA, in der H_2^{16}O gegen H_2^{18}O getauscht wird, erlaubt es, direkt und ausschließlich den Sauerstoff zu verfolgen, der aus dem zudosierten Wasser stammt, wobei besonders eine unterschiedliche Isotopenverteilung in den verschiedenen Komponenten z. B. Acrylsäure und den Totaloxidaionsprodukten detaillierte Informationen über die Beteiligung von Wasser am Mechanismus geben kann.

SSITKA mit H_2O - D_2O

Die Experimente, in denen H_2O gegen D_2O getauscht wird, geben außer über die Reaktionswege der Protonen aus dem zudosierten Wasser Aufschluss über einen möglichen kinetischen Isotopeneffekt, der die Beteiligung von Wasser an einem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt im Reaktionsnetz der Acroleinoxidation bedeuten würde.

Referenzexperimente

Zur Auswertung der SSITKA ist außerdem die Durchführung geeigneter Referenzexperimente wichtig. So müssen mit jedem Isotop $^{18}\text{O}_2$, H_2^{18}O und D_2O Leerrohrexperimente durchgeführt werden, um zu überprüfen, welche Effekte dem Katalysator oder Reaktionen in der Gasphase bzw. an Reaktorteilen zuzuschreiben sind. Die geplanten Isotopenexperimente sind in Tab. 4-4 zusammengefasst und dem verfolgten Ziel gegenübergestellt.

Tab. 4-4: Übersicht über die Isotopenaustauschexperimente zur Untersuchung mechanistischer Details zum Einfluss von Wasser. Die genaue Versuchsdurchführung ist in Abschnitt 5.3.3 beschrieben.

Experiment	Ziel
SSITKA mit Acr und $^{16}\text{O}_2$ - $^{18}\text{O}_2$ mit und ohne Wasser	Bestimmung der Verweilzeit und Anzahl von Oberflächenintermediaten, Quantifizierung der vom Katalysator bereitgestellten Sauerstoffmenge
SSITKA mit Acr, O_2 und H_2^{16}O - H_2^{18}O	Verfolgung des Reaktionsweges von Sauerstoff aus Wasser
SSITKA mit Acr, O_2 und H_2O - D_2O	Verfolgung des Reaktionsweges von Wasserstoff aus Wasser, Identifizierung eines möglichen Isotopeneffekts
jeweils mindestens eine SSITKA mit $^{18}\text{O}_2$, H_2^{18}O bzw. D_2O im Leerrohr	Beurteilung, ob auftretende Effekte dem Katalysator zuzuschreiben sind
SSITKA mit Acs und $^{16}\text{O}_2$ - $^{18}\text{O}_2$ mit und ohne Wasser Acs, O_2 und H_2^{16}O - H_2^{18}O Acs, O_2 und H_2O - D_2O	Informationen zum sekundären Isotopentausch der Acrylsäure, Einfluss von Wasser auf die unerwünschte Folgeoxidation von Acrylsäure

Bei der Auswertung von Isotopenverteilungen muss auch die Möglichkeit eines sekundären Isotopentauschs der Produkte berücksichtigt werden. Dazu dienen SSITKA-Experimente mit den verschiedenen isotopenmarkierten Reaktanten und Acrylsäure als Edukt. Diese Reaktionen geben auch weitere Auskünfte über den Einfluss von Wasser auf die unerwünschte Folgeoxidation der Acrylsäure.

4.4 Modellierung

Ergänzend zu den vorgestellten Experimenten ist die mathematische Simulation von Reaktionsnetzen ein mächtiges Werkzeug zur Modelldiskriminierung, das zur Aufklärung von Mechanismen und hier zur Beantwortung der Frage nach dem Einfluss von Wasser eingesetzt werden kann (siehe Tab. 4-5). Nur derjenige Mechanismus kann der Realität entsprechen, mit dessen Modell die Messwerte durch eine Optimierung der Parameter angepasst werden können.

Tab. 4-5: Mathematische Modellierung. Die Beschreibung von Reaktor- und Reaktionsmodell befindet sich in Kapitel 8.

Experiment	Ziel
mathematische Modellierung	Modelldiskriminierung

Im nachstehenden Kapitel wird der Versuchsaufbau mit den für die Durchführung der geschilderten transienten Methoden wichtigen Elementen (Kapitel 5.1), die eingesetzten Materialien (Kapitel 5.2) sowie der genaue Versuchsablauf (Kapitel 5.3) beschrieben. Alle Details zur mathematischen Modellierung folgen in Kapitel 8.

ausführliche Darstellung der Anlage findet sich in der Literatur [Kun2003, Kam2004]. Die wesentlichen Bestandteile Edukt dosierung, Reaktor und Gasphasenanalytik werden im Folgenden beschrieben. Auf für diese Arbeit notwendige Änderungen und Neuerungen am Aufbau wird genauer eingegangen.

Durch die Anordnung von sechs Massendurchflussreglern (Fa. Bronkhorst), eines Schwebekörperdurchflussmessers und einer Vielzahl von Dreiwegehähnen, Absperrhähnen und Ventilen wird eine flexible Gasdosierung gewährleistet. Die Anreicherung der flüssigen Komponenten (Acrolein, Acrylsäure und Wasser) im Gasstrom erfolgt über zweistufige Sättigersysteme, dargestellt in Abb. 5-2. Über Variation der Sättigerkopftemperatur, des durch den Sättiger geleiteten Inertgasvolumens und des hinter dem Sättiger zugemischten Inertgasvolumens kann eine weite Konzentrationsspanne abgedeckt werden.

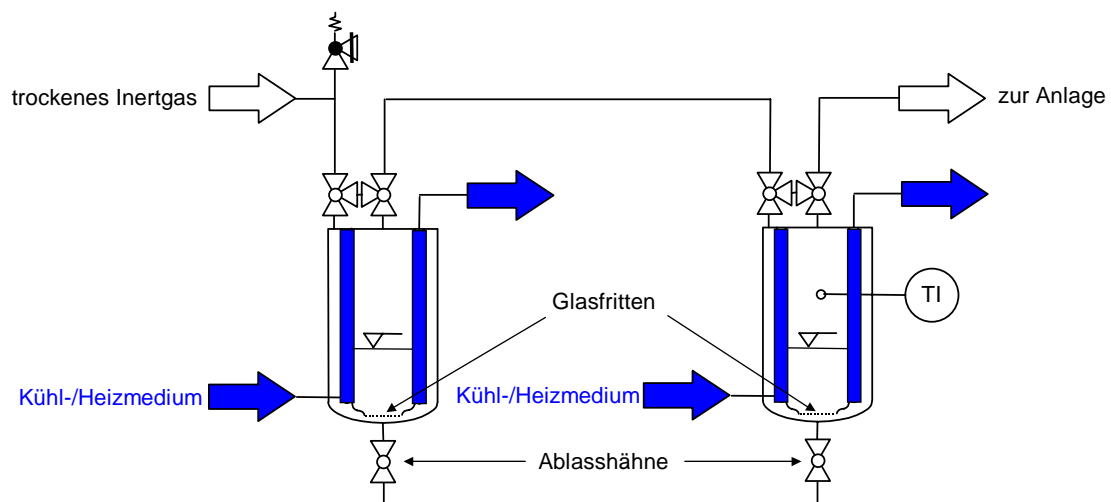


Abb. 5-2: Schematische Darstellung eines zweistufigen Sättigersystems. Der trockene Inertgasstrom fließt durch den konzentrischen Ringspalt und durchströmt von unten die Glasfritte und die darüber stehende Flüssigkeit. Das Heiz- bzw. Kühlmedium wird durch den Innenmantel gefördert. Die Sättigerkopftemperatur des ersten Sättigers liegt knapp oberhalb der des zweiten, so dass in diesem partielle Kondensation der Flüssigkomponente eintritt und die Einstellung des Sättigungsgleichgewichts gewährleistet wird.

Zur Dosierung der mitunter teuren isotonenmarkierten Flüssigkeiten (H_2^{18}O und D_2O) wurde eine im Arbeitskreis entwickelte Spritzenpumpe in die Anlage implementiert (siehe Abb. 5-3). Über einen Schrittmotor wird ein Stempel ($d = 2 \text{ mm}$) in einem Kolben nach oben geführt. Die Flüssigkeit wird durch eine $1/16''$ -Kapillare in den Verdampfer

auf eine Metallfritte gefördert, die von einem Trägergas durchströmt wird. Es wird eine pulsationsfreie, regelmäßige Verdampfung erreicht, ohne dass ein so hoher Flüssigkeitsvorrat wie in den Sättigern erforderlich ist.

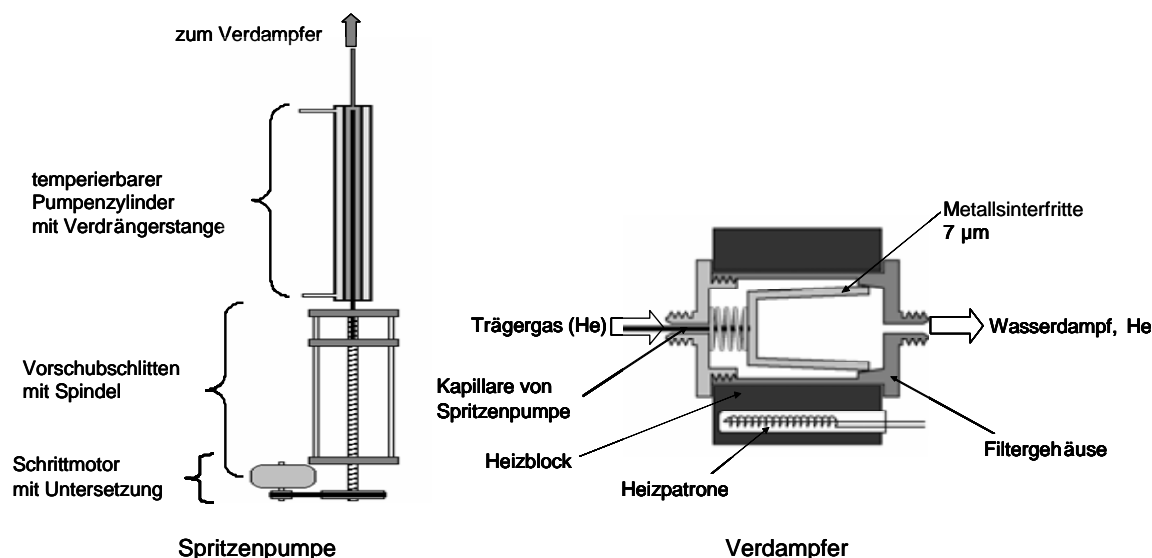


Abb. 5-3: Schematische Darstellung der Spritzenpumpe (links) und des Verdampfers (rechts). Technische Daten der Spritzenpumpe: Verdrängerdurchmesser $d = 2$ mm, Hublänge ca. 250 mm, Arbeitsvolumen ca. 0,9 ml, Totvolumen ca. 0,6 ml. Volumenströme: min.: (1 Schritte min^{-1}) 22 ng min^{-1} , max.: (10000 Schritte min^{-1}) 218 µg min^{-1}

Für die SSITKA-Experimente mit isotonenmarkiertem Wasser wurde eine Doppelspritzenpumpe eingesetzt. Entsprechend der Skizze in Abb. 5-3 sind zwei Zylinder nebeneinander angeordnet. Der Schlitten fördert die Kolben in beiden Zylindern gleichzeitig nach oben. Aus beiden Kolben wird der gleiche Flüssigkeitsstrom in eine Verdampfereinheit mit zwei einzelnen Verdampfern geführt, die von über zwei verschiedene MFCs geförderten Trägergasströmen durchströmt werden. Grundlegend für die Isotopenaustauschexperimente ist ein schnelles Umschalten zwischen den Isotopomeren.

Der Sprung von Wasser H_2^{16}O auf H_2^{18}O bzw. D_2O erfolgt über einen hinter dem Verdampfer angebrachten 4-Wege-Hahn. Abb. 5-4 zeigt das Messsignal beim Umschalten zwischen den beiden Spritzenpumpen, wenn beide mit unmarkiertem H_2O gefüllt sind. Der Sprung ist gekennzeichnet durch das Signal des Stickstoffs, der als Tracer dem Trägergasstrom durch einen der beiden Verdampfer zugemischt wurde.

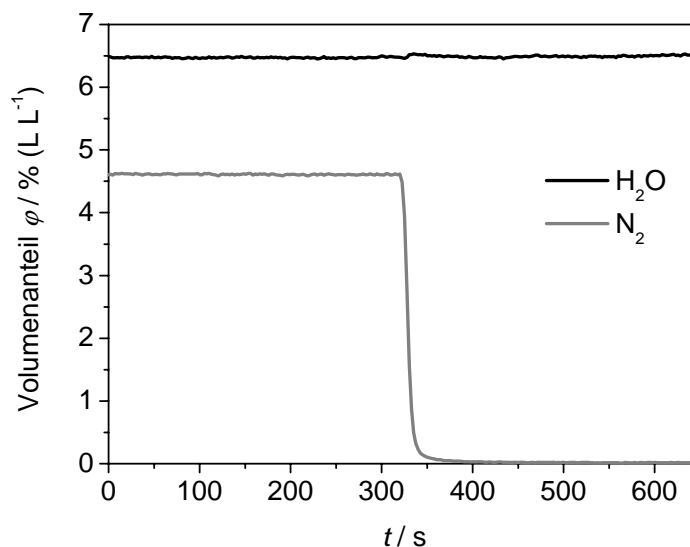


Abb. 5-4: Dosierung von H₂O über die Doppelspritzenpumpe. Zum Strom 1, der mit Wasser aus dem Kolben 1 der Doppelspritzenpumpe beladen wird, wurde N₂ als Tracer zugemischt. Nach 300 s wird von Strom 1 auf Strom 2, der mit Wasser aus Kolben 2 der Doppelspritzenpumpe beladen wird, umgestellt. Trägergas ist He. Das scharfe Abklingen des N₂ zeigt den gelungenen sprunghaften Tausch der Ströme. Die konstante Wasserkonzentration zeigt die identische und pulsationsfreie Förderung von Wasser aus den beiden Kolben der Spritzenpumpe.

Für die SSITKA mit isotonenmarkiertem Sauerstoff kann ebenfalls zwischen den von zwei separaten Massendurchflussreglern dosierten Sauerstoffisotopen ¹⁶O₂ und ¹⁸O₂ mit einem Vierwegehahn hin- und hergeschaltet werden. Zur Verminderung der bei der Schaltung des Vierwegehahns auftretenden Druckstöße wurde zwischen Abgasleitung und Reaktorzuleitung ein Differenzdruckmanometer und in die Abgasleitung ein Nadelventil eingebaut, mit dem auf der Abgasseite der Druck entsprechend der Reaktorseite eingestellt werden kann. Die Zumischung von Acrolein und Trägergas zu den verschiedenen Sauerstoff- bzw. Wasserisotopen erfolgt in einem T-Stück zwischen dem entsprechenden 4-Wegehahn und dem Reaktor (siehe Abb. 5-1).

Als Reaktor dient ein U-Rohr aus Quarzglas mit 4 mm Innendurchmesser und 1 mm Wandstärke, in dessen Schenkel die Katalysatorschüttung zwischen Quarzglaswollepfropfen fixiert wird. Ein Thermoelement in der Katalysatorschüttung erlaubt in Kombination mit einem zweiten in einer Referenzschüttung aus Aluminiumoxid platzierten Thermoelement die Bestimmung der Wärmetönung der Reaktion.

Ein elektrisch beheizter Ofen, bestehend aus einem Aluminiumgehäuse, in dem sich eine mit Heizdraht umwickelte Keramikhülse befindet, gewährleistet sowohl Heizraten mit variabler Steigung als auch konstante Reaktortemperaturen. Ein elektrisch betriebener

Propeller im Inneren des Ofenraums erhöht die Luftzirkulation und minimiert den Temperaturgradienten über den Reaktor. Die Kühlung des Reaktorofens erfolgt über Kaltgaseinspeisung in den Reaktorinnenraum und den Ringspalt zwischen Keramikhülse und Kühlmantel sowie mit VE-Wasser, das von einer Kreislampe aus einem seinerseits über eine eingebaute Kühlechlange mit Brauchwasser gekühlten Pufferbehälter durch den Kühlmantel gefördert wird. Abb. 5-5 zeigt schematisch die Anordnung von Ofen und Reaktor.

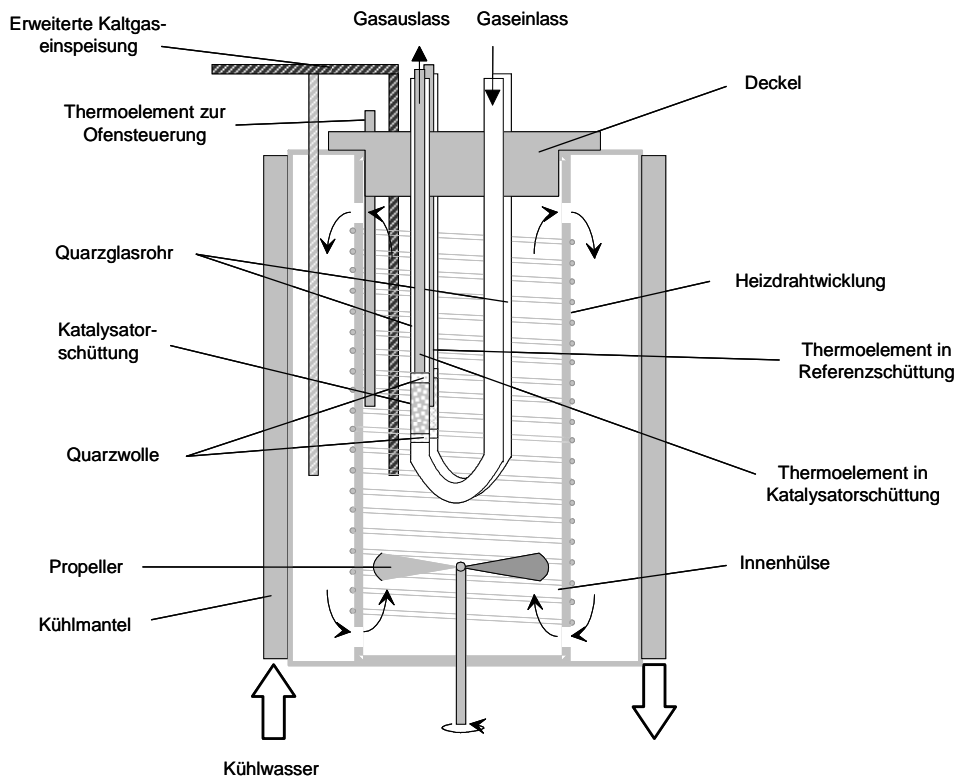


Abb. 5-5: Schematische Darstellung des Ofenaufbaus mit Reaktor.

Massendurchflussregler, Ofen, Ventile und Begleitheizungen werden durch ein auf der Software Visual Designer[®] basierendes Steuerprogramm von einem mit AD/DA-Wandler ausgestatteten Rechner gesteuert. Die Darstellung der Ist- und Sollwerte erlaubt die Überwachung der programmierten Versuchsabläufe.

Am Reaktorausgang wird ein Teil des Gasstroms über eine beheizte Quarzkapillare einem Quadrupolmassenspektrometer (Typ GAM 400 der Fa. InProcess) zugeführt. Ein zweiter PC erfasst die Ionenströme und die Reaktortemperatur über die Software QuadStar[™].

5.2 Eingesetzte Materialien

Die TPReaktionsmessungen und Isotopenaustauschexperimente wurden an einem sprühgetrockneten Mo/V/W-Mischoxid mit der formalen Zusammensetzung $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{1,5}\text{O}_x$ durchführt.

Der Katalysator wurde nach Kunert [Kun2003, Kun2004] präpariert: Eine wässrige Lösung von Ammoniummetavanadat (Fluka), Ammoniummetawolframat (Fluka) und Ammoniumheptamolybdat (Fluka) wurde mit einem Feststoffgehalt von 40 g L^{-1} und dem im Mischoxid gewünschte Metallverhältnis angesetzt. Der pH-Wert der Lösung wurde auf $\text{pH} = 5$ eingestellt und die Lösung 90 min unter Rückfluss auf 90°C erhitzt. Die klare Lösung wurde mit einem Volumenstrom von 12 mL min^{-1} in eine Sprühtrocknungsapparatur (Eigenkonstruktion der TU Darmstadt [Kun2003, Kun2004]) gefördert, mit Druckluft (6 bar) zerstäubt und bei $T_{\text{Zuluft}} = 265^\circ\text{C}$ (geregelt wird $T_{\text{Abluft}} = 110^\circ\text{C}$) getrocknet. Der trockene Prekursor wurde einer mehrstündigen Kalzinierung unter Stickstoffatmosphäre (Volumenstrom Stickstoff 100 mL min^{-1}) unterzogen. Das durchlaufene Temperaturprogramm ist Abb. 5-6 zu entnehmen.

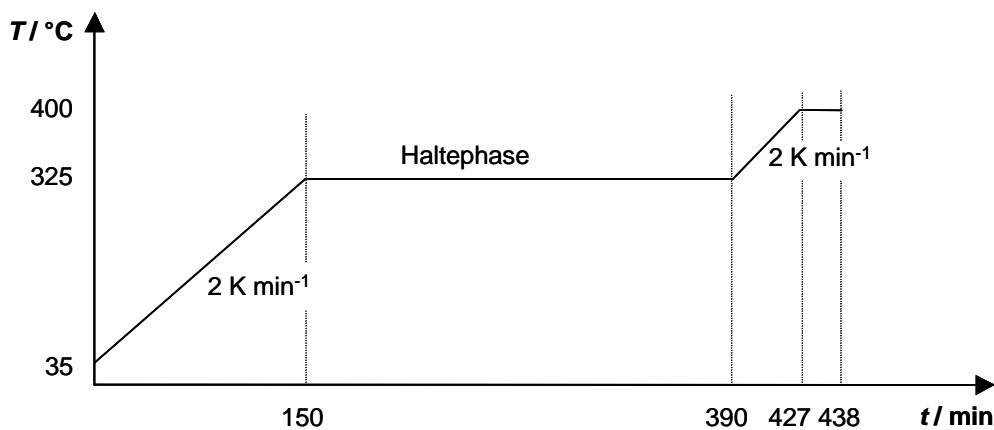


Abb. 5-6: Temperaturprogramm der Kalzinierung des Katalysatorprecursors unter Stickstoff.

Der Katalysator wurde mit verschiedenen Methoden charakterisiert [Kun2003, Gie2007]. Unter dem Rasterelektronenmikroskop sind die bei der Sprühtrocknung entstehenden glatten, sphärischen Partikel gut zu erkennen (Abb. 5-7). Die hauptsächlich röntgenamorphen Strukturanteile bleiben nach der Kalzinierung erhalten. Die Oberfläche des Katalysators beträgt $S_{\text{BET}} = 7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Die Hauptphasen sind amorphes bzw.

nanokristallines Material vom orthorhombischen MoO_3 -Typ und vom tetragonalen Mo_5O_{14} -Typ.

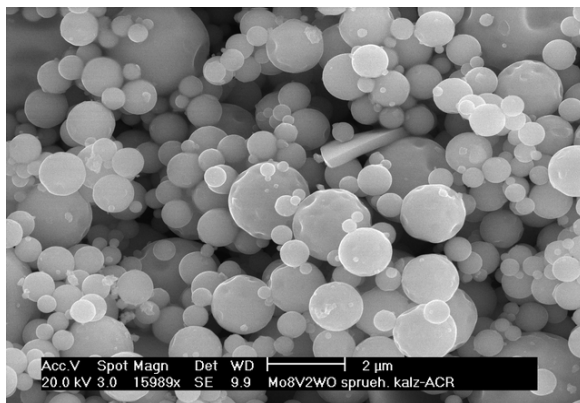


Abb. 5-7: REM Aufnahme eines Mo/V/W-Mischoxids, sprühgetrocknet und kalziniert.

Für die temperaturprogrammierten Messungen und die Isotopenaustauschexperimente wurde über Molsieb (4 Å, 4 bis 8 Mesh, Acros) getrocknetes Acrolein und Acrylsäure (BASF) sowie Sauerstoff 4.5 (Westfalen Gas) und Wasser aus der hauseigenen Entsalzungsanlage eingesetzt. Als Trägergas wurde Argon 5.0 oder Helium⁴ 4.6 (Westfalen Gas) verwendet. Für die Isotopenaustauschexperimente standen außerdem $^{18}\text{O}_2$ (> 99 % ^{18}O , Isotec), H_2^{18}O (> 97 % ^{18}O , Sigma Aldrich) und D_2O (> 99 % D, Sigma Aldrich) zur Verfügung.

5.3 Versuchsdurchführung

In Kapitel 4 wurden die verschiedenen Experimente mit ihrer Zielsetzung vorgestellt. Im Folgenden wird die genaue Durchführung dieser Versuche beschrieben. Zur besseren Orientierung ist im Ergebnisteil zu Beginn jedes Unterkapitels nochmals eine schematische Übersicht der durchgeführten Messungen abgebildet.

⁴ Für die TPReaktionen, TPRs und TPOs wurde Argon als Trägergas verwendet. Für alle Experimente in denen Isotope eingesetzt wurden, wurde stattdessen Helium als Trägergas verwendet, da sowohl H_2^{18}O als auch Argon ein Signal auf der Masse 20 im Massenspektrum zeigen.

5.3.1 TPReaktionen

Um den Einfluss des Wassers auf die Katalysatorstabilität, die Katalysatorperformance in Abhängigkeit von der Temperatur und in Abhängigkeit von der Wasserkonzentration zu charakterisieren wurden TPReaktionen durchgeführt. Aus den massenspektrometrisch ermittelten Volumenanteilen (vgl. Abschnitt 5.4) werden Umsatz, Selektivität und Ausbeute (Abschnitt 5.4, Gleichungen 5-4 bis 5-6) ermittelt.

Soweit nicht anders erwähnt wurden alle Versuche an dem Katalysator mit der formalen Zusammensetzung $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{1,5}\text{O}_x$ durchgeführt, der wie in Abschnitt 5.2 beschrieben präpariert wurde. 50 mg des Katalysators wurden unter Inertgas (Ar) auf 400 °C aufgeheizt und eine Stunde unter 10 % (L L^{-1}) O_2 vorbehandelt, um alle Proben in einen vergleichbaren Ausgangszustand zu bringen. Nach Abkühlen auf Zimmertemperatur wurde unter Reaktionsgas mit 10 K min^{-1} auf 480 °C aufgeheizt. Die Zusammensetzung des Reaktionsgases für Messungen ohne Wasser war:

- 10 % (L L^{-1}) O_2 , 5 % (L L^{-1}) Acr

für Messungen mit Wasser:

- 10 % (L L^{-1}) O_2 , 5 % (L L^{-1}) Acr, 3,8 % (L L^{-1}) H_2O

Der Gesamtvolumenstrom betrug immer 20 mL min^{-1} .

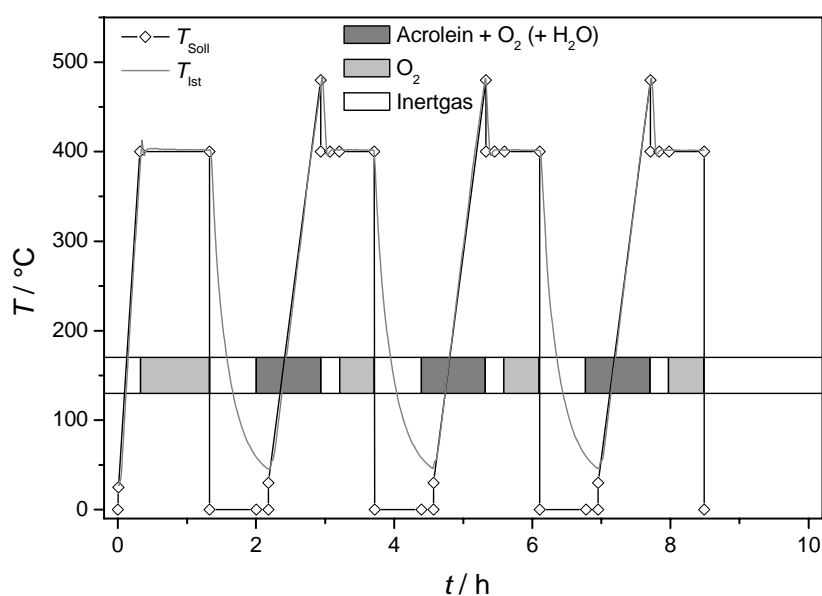


Abb. 5-8: Temperaturprogramm der TPReaktion. Die Gasphasenzusammensetzung der einzelnen Abschnitte ist durch Schattierung gekennzeichnet.

Nach einer 30-minütigen Reoxidation mit 10 % (L L⁻¹) O₂ bei 400 °C wurde auf Zimmertemperatur abgekühlt. Die Abfolge Reaktion-Reoxidation entspricht einem Zyklus und wurde zweimal wiederholt. Die Wiederholung der Zyklen diente zur Beurteilung des Einflusses von Wasser auf die Stabilität des Katalysators. Das genaue Temperaturprogramm ist in Abb. 5-8 dargestellt.

Um die Veränderung der Performance in Abhängigkeit von der Wasserkonzentration im Feed zu beobachten, wurde eine Konzentrationsvariation wie folgt durchgeführt:

50 mg Katalysator wurden bei 400 °C voroxidiert und mit einer TPReaktion unter 10 % (L L⁻¹) O₂, 5 % (L L⁻¹) Acr, 3,8 % (L L⁻¹) H₂O sowie nachfolgender Reoxidation eingefahren. Danach wurde mit der so vorbehandelten Probe jeweils eine TPReaktionen mit der folgenden Feedzusammensetzungen durchgeführt:

- 10 % (L L⁻¹) O₂, 5 % (L L⁻¹) Acr, 1 % (L L⁻¹) H₂O
- 10 % (L L⁻¹) O₂, 5 % (L L⁻¹) Acr, 5 % (L L⁻¹) H₂O
- 10 % (L L⁻¹) O₂, 5 % (L L⁻¹) Acr, 8 % (L L⁻¹) H₂O
- 10 % (L L⁻¹) O₂, 5 % (L L⁻¹) Acr, 3,8 % (L L⁻¹) H₂O
- 10 % (L L⁻¹) O₂, 5 % (L L⁻¹) Acr

Nach jeder Rampe wurde 30 min mit 10 % (L L⁻¹) Sauerstoff bei 400 °C reoxidiert.

Das in Abb. 5-8 vorgestellte Temperaturprogramm wurde auch mit Acrylsäure als Edukt durchgeführt, um den Einfluss von Wasser auf die unerwünschte Folgereaktion beurteilen zu können. Dazu wurden ebenfalls 50 mg des Katalysators bei 400 °C voroxidiert und drei aufeinanderfolgende TPReaktionszyklen mit 3,5 % (L L⁻¹) Acs und 10 % (L L⁻¹) O₂ (Messung ohne Wasser) bzw. mit 3,5 % (L L⁻¹) Acs, 10 % (L L⁻¹) O₂ und 3,8 % (L L⁻¹) H₂O (Messung mit Wasser) durchgeführt. Entsprechend des Temperaturprogramms wurde nach jeder Temperaturrampe mit 10 % (L L⁻¹) O₂ reoxidiert.

Mit den Wasserisotopomeren H₂¹⁸O und D₂O wurde zur Planung der SSITKA ebenfalls ein TPReaktionszyklus durchgeführt.

Hierbei wurden ebenfalls jeweils 50 mg des Katalysators eingewogen und bei 400 °C mit 10 % (L L⁻¹) O₂ vorbehandelt. Die Feedzusammensetzung des Reaktionsgases während der TPReaktion war:

-
- 10 % (L L⁻¹) O₂, 5 % (L L⁻¹) Acr, 7 % (L L⁻¹) D₂O bzw.
 - 10 % (L L⁻¹) O₂, 5 % (L L⁻¹) Acr, 7 % (L L⁻¹) H₂¹⁸O

5.3.2 TPR/TPO

Um den Einfluss von Wasser getrennt auf die Reduktion und die Reoxidation des Katalysators beurteilen zu können, wurden temperaturprogrammierte Reduktionen und Oxidationen in nachstehender Abfolge durchgeführt. Die Auswertung der Versuche erfolgt anhand der massenspektrometrisch ermittelten Volumenanteile in Abhängigkeit von der Temperatur und dem integralen Verbrauch der Produkte bzw. der integral gebildeten Menge an Produkten.

In den TPReduktionen wurden zunächst 50 mg des Katalysators mit einer Heizrate von 10 K min⁻¹ auf 480 °C aufgeheizt. Dosierte wurden hierbei:

- 5 % (L L⁻¹) Acr bzw.
- 5 % (L L⁻¹) Acr und 3,8 % (L L⁻¹) H₂O.

In der anschließenden TPO bis 480 °C wurde der Katalysator mit 10 % (L L⁻¹) O₂ reoxidiert. Die Heizrate betrug 10 K min⁻¹.

Außerdem wurden zwei Katalysatorproben jeweils mit 5 % (L L⁻¹) Acr reduziert (TPR mit $\beta = 10 \text{ K min}^{-1}$) und in der anschließenden TPO mit:

- 10 % (L L⁻¹) O₂ bzw.
- 10 % (L L⁻¹) O₂ und 3,8 % (L L⁻¹) H₂O reoxidiert.

Die Heizrate bei der TPO betrug ebenfalls 10 K min⁻¹.

Um Informationen über den Wassereinfluss auf die unerwünschte Folgeoxidation zu erhalten, wurden analog den aufgeführten Messungen TPRs mit Acrylsäure bzw. mit Acrylsäure und Wasser und nachfolgender TPO mit Sauerstoff bzw. Sauerstoff und Wasser durchgeführt. Der Gesamtvolumenstrom betrug bei allen Messungen 20 mL min⁻¹.

Referenzmessungen zu den TP-Experimenten

Ergänzend wurden einige Referenzexperimente durchgeführt.

- Als Referenzmessungen wurden jeweils eine TPReaktion mit und eine ohne Wasser im Leerrohr durchgeführt, um festzustellen, ob Wasser auch auf die Gasphasenoxidation von Acrolein einen Einfluss hat.
- Im stationären Zustand wurden Wasser-Sprungexperimente durchgeführt. Dazu wurden 50 mg Katalysator zunächst voroxidiert und mit einer TPReaktionsrampe inkl. Reoxidation vorbehandelt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der Katalysator unter Reaktionsgas auf 300 °C aufgeheizt und bis zur Stationarität gewartet. Danach wurde H₂O zum Feed dazugeschaltet. Nach einer Stunde wurde Wasser wieder abgeschaltet. Das Zu- und Abschalten wurde in Zeitintervallen von jeweils 1 Stunde nochmals wiederholt.
- Im stationären Zustand wurden Sprungexperimente mit Acrylsäure durchgeführt. Dazu wurden 50 mg Katalysator mit einer Voroxidation und einem TPReaktionszyklus vorbehandelt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde auf 315 °C aufgeheizt und der Katalysator bis zur Stationarität eingefahren, danach wurde sprunghaft Acrylsäure zum Feed dazugeschaltet, um eine möglicherweise inhibierende Wirkung von Acrylsäure auf den Acroleinumsatz festzustellen. Nach 10 min wurde Acrylsäure wieder abgestellt und die nächste Temperatur (330, 345, 360, 375 °C) eingestellt. Sobald der neue stationäre Zustand erreicht war (frühestens aber nach 30 min), wurde die Prozedur wiederholt.

5.3.3 SSITKA

Die in Abschnitt 4.3 vorgestellte Isotopenaustauschmethode erlaubt den Zugang zu kinetischen und mechanistischen Details. Aus den massenspektrometrisch ermittelten Volumenanteilen und der Antwort des Systems auf den Isotopensprung in Abhängigkeit von der Zeit werden Isotopenverhältnisse ermittelt, die im Katalysator ausgetauschte Sauerstoffmenge bestimmt sowie Relaxationszeiten und Oberflächenbedeckungen abgeschätzt. Die entsprechenden Gleichungen zur Auswertung sind in Abschnitt 5.4, Gleichungen 5-13 bis 5-23 zu finden.

SSITKA mit $^{16}\text{O}_2$ - $^{18}\text{O}_2$

Die SSITKA mit Wechsel der O_2 -Isotope im Feed wurde in Gegenwart und Abwesenheit von Wasser bei jeweils 5 verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Um für die Messungen mit und ohne Wasser denselben Umsatzbereich an Acrolein abzudecken, wurden bei den Messungen ohne Wasser die Temperaturen 315, 330, 345, 360 und 375 °C, bei den Messungen mit Wasser die Temperaturen 270, 285, 300, 315 und 330 °C eingestellt.

50 mg des Katalysators wurden mit dem in Abb. 4-1 beschriebenen Temperaturprogramm der TPReaktion vorbehandelt, danach wurde der Katalysator bei 270 °C (mit Wasser) bzw. 315 °C (ohne Wasser) 3 Stunden unter Reaktionsgas (Messungen ohne Wasser: 10 % (L L^{-1}) O_2 , 5 % (L L^{-1}) Acr; Messungen mit Wasser: 10 % (L L^{-1}) O_2 , 5 % (L L^{-1}) Acr, 3,8 % (L L^{-1}) H_2O ; Gesamtvolumenstrom jeweils 20 mL min^{-1}) eingefahren.

Sobald sich die Konzentrationen nicht mehr änderten, also der stationäre Zustand erreicht war, wurde die Datenaufzeichnung des Massenspektrometers gestartet und nach 10 min der Sauerstoffstrom sprunghaft von $^{16}\text{O}_2$ auf $^{18}\text{O}_2$ umgestellt. Nach weiteren 10 min wurde wieder von $^{18}\text{O}_2$ auf $^{16}\text{O}_2$ gewechselt. Nach weiteren 10 min wurde die nächste Temperatur eingestellt, bis zur Stationarität (mindestens aber 30 min) gewartet und die Prozedur wiederholt. Abb. 4-2 (siehe Kapitel 4.3) zeigt die Stellung des 4-Wege-Ventils und schematisch die entsprechenden Verläufe der gemessenen Volumenanteile.

Die $^{18}\text{O}_2$ -SSITKA wurde mit einem Volumenanteil an Wasser von 7,5 % (L L^{-1}) wiederholt, um die Vergleichbarkeit mit den Messungen mit D_2O und H_2^{18}O herzustellen.

SSITKA mit H_2^{16}O - H_2^{18}O

SSITKA wurde nicht nur mit $^{18}\text{O}_2$ sondern auch mit H_2^{18}O durchgeführt. Auch hier wurden 50 mg des Katalysators mit dem oben beschriebenen Temperaturprogramm der TPReaktion vorbehandelt. Es wurden 12 verschiedene Temperaturen in einem Temperaturbereich zwischen 90 und 390 °C eingestellt. Da bei 90 °C, der kleinsten gemessenen Temperatur noch kein Umsatz an Acrolein erfolgt, wird der Katalysator nicht mehrere Stunden eingefahren, sondern nur das Einfahren der Anlage (Konstanz der Temperaturen von Heizbändern und Ofen, MFCs, Einstellen der Sättigungsgleichgewichte) kontrolliert. Fünf Minuten nach dem Starten der

Datenaufnahme wurde der H_2^{16}O -Strom gegen H_2^{18}O getauscht, nach 10 min wurde wieder auf H_2^{16}O gewechselt und nach weiteren 10 min wurde der nächste Temperatursollwert gesetzt. Nach Erreichen der Stationarität, frühestens aber nach 30 min, wurde die nächste SSITKA durchgeführt. Es wurden durchgehend 5 % (L L^{-1}) Acr, 10 % (L L^{-1}) O_2 und 7,5 % (L L^{-1}) Wasser dosiert.

SSITKA mit H_2O - D_2O

Analog der SSITKA mit H_2^{18}O erfolgten Experimente mit D_2O . Hierfür wurden 50 mg Katalysator mit einer TPReaktion vorbehandelt. Die SSITKA wurde bei 10 verschiedenen Temperaturen zwischen 90 und 375 °C durchgeführt. Entsprechend der SSITKA mit H_2^{18}O wurde unter Reaktionsgas die erste Temperatur bis zur Stationarität gehalten, die Datenaufnahme gestartet und nach 5 min von H_2O auf D_2O im Feed gewechselt. Nach 10 min wurde wieder auf H_2O gewechselt. Nach weiteren 10 min wurde die nächste Temperatur eingestellt, bis zur Stationarität - mindestens aber 30 min - gewartet und mit der nächsten SSITKA begonnen. Es wurden durchgehend 5 % (L L^{-1}) Acr, 10 % (L L^{-1}) O_2 und 7,5 % (L L^{-1}) Wasser dosiert.

Referenzexperimente zu den Isotopenmessungen

Einzelne Isotopenexperimente bei ausgewählten Temperaturen dienen als Referenzexperimente, um weitere für die Modelldiskriminierung wichtige Details aufzuklären.

- Jeweils eine SSITKA mit $^{18}\text{O}_2$, H_2^{18}O und D_2O wurde im Leerrohr durchgeführt, um zu überprüfen, ob beobachtete Effekte nur in Gegenwart des Katalysators auftreten oder evtl. in der Gasphase bzw. an Reaktorteilen ablaufen. Dazu wurde das entsprechende Reaktionsgas bei der gewünschten Temperatur bis zur Stationarität durch den leeren Reaktor geleitet, die Datenaufnahme gestartet und nach 10 min auf das jeweilige Isotopomer umgeschaltet. Nach weiteren 10 min erfolgte der Rücksprung.
- In den $^{18}\text{O}_2$ - und H_2^{18}O -Experimente wurde auch Acrylsäure (statt Acrolein) als Edukt eingesetzt, um Informationen über die Rolle von Wasser bzgl. der unerwünschten Folgeoxydation zu erhalten. Die $^{18}\text{O}_2$ -SSITKA wurde hier mit

einer Feedzusammensetzung von 5 % (L L⁻¹) Acs, 10 % (L L⁻¹) O₂ (und 3,8 % (L L⁻¹) H₂O) bei 330, 345, 360, 375 und 390 °C durchgeführt. Die H₂¹⁸O SSITKA wurde bei 160, 230, 270, 330, 355 und 375 °C mit einer Feedzusammensetzung von 5 % (L L⁻¹) Acs, 10 % (L L⁻¹) O₂ und 3,8 % (L L⁻¹) H₂¹⁸O durchgeführt.

- In weiteren Sprungexperimenten mit H₂¹⁸O wurde der Katalysator unter Inertgas auf die gewünschte Temperatur aufgeheizt (160, 230, 330 und 360 °C), sprunghaft H₂¹⁸O zugeschaltet und die H₂¹⁶O-Antwort gemessen.
- Einzelne Experimente wurden an einem durch Reduktion mit Acrolein und mit ¹⁸O₂ reoxidierten und somit ¹⁸O-markierten Katalysator durchgeführt. 50 mg des Katalysators wurden zunächst mit einer TPR mit 5 % (L L⁻¹) Acr reduziert und mit 10 % (L L⁻¹) ¹⁸O₂ reoxidiert. Danach wurde unter Inertgas auf Raumtemperatur abgekühlt und der Katalysator unter Inertgas mit 10 K min⁻¹ auf die gewünschte Temperatur (160, 230, 330 und 360 °C) aufgeheizt. Dann wurden sprunghaft 5 % (L L⁻¹) Acrolein zugeschaltet und die Menge an gebildetem markierten Acrolein gemessen. Nach jedem Acroleinsprung wurde der Katalysator erneut mit einer TPR reduziert und mit ¹⁸O₂ reoxidiert.

5.4 Datenaufnahme und Auswertung

Die Analyse der Gasphase erfolgt über das Massenspektrometer GAM 400 der Fa. InProcess. Über einen Analogeingang wird die Temperatur in der Katalysatorschüttung erfasst und zusammen mit den detektierten Massensignalen an einen Rechner und die dort installierte Software QuadStarTM übermittelt. Die massenspektrometrische Online-Analyse erlaubt die Identifizierung und Quantifizierung der unterschiedlich markierten Komponenten im Gasstrom. Die Identifizierung erfolgt über das Masse/Ladungsverhältnis der verschiedenen Spezies⁵. Für transiente Experimente ist die Minimierung des Zeitbedarfs einer Analyse von großer Bedeutung. Zur Optimierung des Signal-Rauschen-Verhältnisses und der Reproduzierbarkeit der aufgenommenen Spektren ist allerdings eine Akkumulation möglichst vieler Spektren nötig. Hier gilt es einen

⁵ Das Masse/Ladungsverhältnis m/z wird im Folgenden kurz als Masse m bezeichnet.

Kompromiss zu wählen. Statt den kompletten Massenbereich abzutasten, werden die Ionenströme auf ausgewählten Massen als Funktion der Zeit gemessen, um den Zeitbedarf zu minimieren. Im Falle der SSITKA beträgt die Zykluszeit etwa 1s. Durch eine *gasspezifische Kalibrierung* werden Kalibrierfaktoren für jede zu messende Masse einer Komponente bestimmt, so dass eine Umrechnung der Ionenströme in Volumenanteile durch die Software erfolgen kann.

Durch Dosieren eines bekannten Volumenanteils φ_i jeder einzelnen Komponente wird zunächst der Faktor $CF_{i,m}$ ermittelt, durch den das Rohdatensignal $I'_{i,m}$ dividiert werden muss. Eine in sich konsistente Kalibrierfaktorenbibliothek wird durch die Verwendung eines internen Standards gewährleistet. Der interne Standard (hier Helium) wird ebenfalls mit bekanntem Volumenanteil mitdosiert, der Kalibrierfaktor steht aber mit $CF_{He} = 1$ bereits fest und wird nicht verändert:

$$CF_{i,m} = \frac{I'_{i,m} \cdot CF_{He} \cdot \varphi_{He}}{\varphi_i \cdot I'_{He}} = \frac{I'_{i,m} \cdot \varphi_{He}}{\varphi_i \cdot I'_{He}} \quad 5-1$$

$CF_{i,m}$:	Kalibrierfaktor der Komponente i auf der Masse m
CF_{He} :	Kalibrierfaktor des Standards He auf der Masse 4 mit dem Wert 1
$I'_{i,m}$:	Intensität der Komponente i auf der Masse m während der Kalibrierung
I'_{He} :	Intensität des Standards He auf der Masse 4 während der Kalibrierung
φ_i :	Volumenanteil der Komponente i
φ_{He} :	Volumenanteil des Standards He.

Bei der Kalibrierung einer Komponente können Kalibrierfaktoren für bis zu 24 Fragmente je Komponente ermittelt werden. Die Genauigkeit der Kalibrierung bzw. Messung erhöht sich mit der Anzahl der Massen die pro Komponente gemessen werden. Mit steigender Anzahl an während der Messung abzutastenden Massen steigt aber die Messzeit pro Zyklus.

Für die *Messung* wird eine Messmatrix erstellt, die aus maximal 64 Komponenten und 64 verschiedenen Massen besteht. Mit dem Start einer neuen Messung werden die in einer Bibliothek hinterlegten Kalibrierfaktoren für jedes Fragment jeder Komponente abgefragt. Auf Basis der Messmatrix werden aus den erfassten Ionenströmen Volumenanteile berechnet. Eine während der Reaktion konstante, durch elektronisches Rauschen

oder bei Raumlufthauptkomponenten durch Leckagen verursachte Intensität wird dabei als Basislinie $I_{BL,m}$ vom Rohdatensignal abgezogen. $I_{BL,m}$ wird für alle interessanten Massen in einer gesonderten Messung unter Inertgas erfasst und ebenfalls in einer Bibliothek hinterlegt:

$$\varphi_i = (I_m - I_{BL,m}) / CF_{i,m} \quad 5-2$$

φ_i : Volumenanteil der Komponente i

$CF_{i,m}$: Kalibrierfaktor der Komponente i auf der Masse m

I_m : gemessene Intensität auf der Masse m , auf der die Komponente i bestimmt werden soll

$I_{BL,m}$: durch elektronisches Rauschen oder Leckagen verursachte Intensität auf der Masse m ; konstanter Wert, der in separater Messung unter Inertgas bestimmt wird (Basislinie).

Für jede Komponente wird außerdem der Fremdbeitrag anderer Komponenten berücksichtigt. Bei der Fragmentierung der Moleküle im MS entstehen teilweise Ionen, deren Masse/Ladungsverhältnis einer anderen zu quantifizierenden Komponente entspricht. Dadurch erhöht sich die Peakintensität I_m um einen von der Intensität der höhermolekularen Komponente j abhängigen Wert. Über die Korrekturmatrix wird in diesem Fall die Fragmentintensität $I_{j,m}$ des höhermolekularen Reaktionsteilnehmers auf der Masse m abgezogen. $I_{j,m}$ wird bestimmt aus dem Volumenanteil φ_j der höhermolekularen Komponente und dem während der Kalibrierung für das Fragment bestimmten Kalibrierfaktors $CF_{j,m}$. Gleichung 5-2 verkompliziert sich damit zu:

$$\varphi_i = (I_m - I_{BL,m} - I_{j,m}) / CF_{i,m} \quad 5-3$$

$$\varphi_i = (I_m - I_{BL,m} - CF_{j,m} \cdot \varphi_j) / CF_{i,m} \quad 5-4$$

$CF_{i,m}$: Kalibrierfaktor der Komponente i auf der Masse m

$CF_{j,m}$: Kalibrierfaktor der höhermolekularen Komponente j auf der Masse m

φ_i : Volumenanteil der Komponente i

φ_j : Volumenanteil der höhermolekularen Komponente j

I_m : gemessene Intensität auf der Masse m , auf der die Komponente i bestimmt werden soll.

$I_{j,m}$: Intensität der höhermolekularen Komponente j auf der Masse m

$I_{BL,m}$: durch elektronisches Rauschen oder Leckagen verursachte Intensität auf der Masse m ; konstanter Wert, der in separater Messung unter Inertgas bestimmt wird (Basislinie)

Das aus der Matrix resultierende Gleichungssystem wird in der Software QuadStarTM durch das Eliminationsverfahren nach Givens gelöst. Das gegebene lineare Gleichungssystem wird in ein äquivalentes mit einer Dreiecksmatrix als Koeffizientenmatrix überführt und durch Rückwärtseinsetzen gelöst. Das Verfahren erlaubt auch die Lösung überbestimmter Gleichungssysteme, die mehr Gleichungen als Unbekannte enthalten (mehr gemessene Ionenströme als Komponenten). Hier wird die Methode der kleinsten Fehlerquadrate eingesetzt. Während der Messung wird kein interner Standard benötigt, die Normierung der Volumenanteile erfolgt stattdessen auf die Summe von 100 %.

Das Massenspektrometer wurde auf die Komponenten Acrylsäure, Acrolein, Kohlendioxid, Sauerstoff, Kohlenmonoxid, Wasserstoff und Wasser sowie auf $^{18}\text{O}_2$, H_2^{18}O und D_2O für die Isotopenmessungen kalibriert. Die Datensätze enthalten die Ionenströme jeder detektierten Masse und die Volumenanteile jeder Komponente in Abhängigkeit von der Zeit sowie die Temperatur in der Katalysatorschüttung, die als Analogsignal an das Massenspektrometer und von diesem mit den anderen Messdaten an den Rechner übergeben wird.

Für die SSITKA erhöht sich die Anzahl der aufzuzeichnenden Konzentrationen im Gegensatz zur TPReaktion aufgrund der verschiedenen Isotopomere. Eine Kalibrierung des MS auf die während der Reaktion entstehenden isotoopenmarkierten Spezies mit ihren Fragmentierungsmustern ist nicht möglich, da diese für die Kalibrierung nicht vorliegen. Die Kalibrierfaktoren müssen per Hand in die Matrix eingetragen werden, wobei davon ausgegangen wird, dass ein Isotopeneffekt auf die Fragmentierung ausbleibt und die Kalibrierfaktoren und Fragmentmuster der unmarkierten Komponenten übernommen werden können⁶, wobei die Verschiebung durch die zusätzliche Masse des Isotops berücksichtigt werden muss.

Aus den Volumenanteilen werden die Kenngrößen Selektivität, Umsatz und Ausbeute wie folgt bestimmt:

⁶ Diese Annahme ist für Isotope mit $u > 12$ und somit für die $^{18}\text{O}_2$ - und H_2^{18}O -SSITKA gerechtfertigt. Für die D_2O -SSITKA bedeutet diese Annahme eine Fehlerquelle. Es entstehen aber nur zwei deuterierte Produkte, die nicht korrekt kalibriert werden können.

$$U_{\text{Acr}} = 1 - \frac{\varphi_{\text{Acr}}^{\text{aus}} \cdot F}{\varphi_{\text{Acr}}^{\text{ein}}} \quad 5-4$$

$$S_{\text{Acs}} = \frac{\varphi_{\text{Acs}}^{\text{aus}} \cdot F - \varphi_{\text{Acs}}^{\text{ein}}}{\varphi_{\text{Acr}}^{\text{ein}} - \varphi_{\text{Acr}}^{\text{aus}} \cdot F} \quad 5-5$$

$$A_{\text{Acs}} = \frac{\varphi_{\text{Acs}}^{\text{aus}} \cdot F - \varphi_{\text{Acs}}^{\text{ein}}}{\varphi_{\text{Acr}}^{\text{ein}}} = S_{\text{Acs}} \cdot U_{\text{Acr}} \quad 5-6$$

U_{Acr} : Umsatz an Acrolein

S_{Acs} : Selektivität bzgl. Acrylsäure

A_{Acs} : Ausbeute an Acrylsäure

F : Volumenkorrekturfaktor nach Gleichung 4-11

φ_i : Volumenanteil der Komponente i im Eingangsstrom (Index „ein“) bzw. im Ausgangsstrom (Index „aus“).

Hierbei ist F ein Volumenkorrekturfaktor, der die Veränderung des Gesamtvolumenstroms berücksichtigt. Die Entstehung des Selektivoxidaionsproduktes Acrylsäure aus Acrolein bringt eine Verringerung des Stoffmengenstroms um 1 mol pro 2 mol Acrylsäure mit sich.



Die Totaloxidation erfolgt unter Erhöhung des Stoffmengenstroms um 1 mol / 6 mol entstandenem CO_2 und 2 mol / 3 mol entstandenem CO :



Zur Berechnung des Volumenkorrekturfaktors wird der Inertgasanteil des Reaktionsgases herangezogen:

$$F = \frac{\varphi_{\text{He}}^{\text{ein}}}{\varphi_{\text{He}}^{\text{aus}}} \quad 5-10$$

F : Volumenkorrekturfaktor nach Gleichung 4-11

φ_i : Volumenanteil der Komponente i im Eingangsstrom (Index „ein“) bzw. im Ausgangsstrom (Index „aus“).

Die gaseitigen Elementbilanzen zur Bewertung der Qualität der Messung berechnen sich ebenfalls unter Einbeziehung des Volumenkorrekturfaktors zu:

$$EB^C = F \cdot \frac{3\varphi_{\text{Acr}}^{\text{aus}} + 3\varphi_{\text{Acs}}^{\text{aus}} + \varphi_{\text{CO}_2}^{\text{aus}} + \varphi_{\text{CO}}^{\text{aus}}}{3\varphi_{\text{Acr}}^{\text{ein}} + 3\varphi_{\text{Acs}}^{\text{ein}} + \varphi_{\text{CO}_2}^{\text{ein}} + \varphi_{\text{CO}}^{\text{ein}}} \quad 5-11$$

$$EB^O = F \cdot \frac{\varphi_{\text{Acr}}^{\text{aus}} + 2\varphi_{\text{Acs}}^{\text{aus}} + 2\varphi_{\text{CO}_2}^{\text{aus}} + \varphi_{\text{CO}}^{\text{aus}} + 2\varphi_{\text{O}_2}^{\text{aus}} + \varphi_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{aus}}}{\varphi_{\text{Acr}}^{\text{ein}} + 2\varphi_{\text{Acs}}^{\text{ein}} + 2\varphi_{\text{CO}_2}^{\text{ein}} + \varphi_{\text{CO}}^{\text{ein}} + 2\varphi_{\text{O}_2}^{\text{ein}} + \varphi_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ein}}} \quad 5-12$$

F : Volumenkorrekturfaktor nach Gleichung 4-11

EB^C : Kohlenstoffbilanz

EB^O : Sauerstoffbilanz

φ_i : Volumenanteil der Komponente i im Eingangsstrom (Index „ein“) bzw. im Ausgangsstrom (Index „aus“).

Die Elementbilanzen für Kohlenstoff (EB^C) und Sauerstoff (EB^O) dienen als Maß für die Qualität der Messung und können z. B. Aufschluss über Verkokung des Katalysators geben.

Für die Auswertung der SSITKA sind weitere Größen von Interesse. Dazu gehört zunächst die Isotopenverteilung, also der Grad der Markierung nach einer bestimmten Zeit t , nachdem zum Zeitpunkt t_0 sprunghaft auf die markierte Komponente im Feed gewechselt wurde. In dieser Arbeit wird immer der Markierungsgrad nach 10 min unter Dosierung des Isotops betrachtet:

$$\frac{{}^{18}\text{O}_{\text{Acr}}}{\text{O}_{\text{Acr}}^{\text{ges}}} = \frac{\varphi_{18\text{ Acr}}}{\varphi_{16\text{ Acr}} + \varphi_{18\text{ Acr}}} \quad 5-13$$

$$\frac{{}^{18}\text{O}_{\text{Acs}}}{\text{O}_{\text{Acs}}^{\text{ges}}} = \frac{2\varphi_{1818\text{Acs}} + \varphi_{1618\text{Acs}}}{2(\varphi_{1616\text{Acs}} + \varphi_{1618\text{Acs}} + \varphi_{1818\text{Acs}})} \quad 5-14$$

$$\frac{{}^{18}\text{O}_i}{\text{O}_i^{\text{ges}}}: \text{Markierungsgrad der Komponente } i \text{ nach 10 min}$$

φ_i : Volumenanteil der Komponente i im Eingangsstrom

Gleichung 5-13 gibt ein Beispiel für eine Komponente, die nur ein Sauerstoffatom trägt (Acrolein, CO, Wasser), Gleichung 5-14 für eine Komponente, die zwei Sauerstoffatome trägt (Acrylsäure und CO₂). Besonders interessant ist hierbei, ob alle Produkte in Abhängigkeit von der Zeit denselben Markierungsgrad aufweisen oder ob sich z. B. der Markierungsgrad der Totaloxidaionsprodukte von dem von Acrylsäure unterscheidet und wie sich der Markierungsgrad in Anwesenheit von Wasser verändert.

Die Relaxationszeiten der einzelnen Komponenten sind prinzipiell ein Maß für die Verweilzeit der einzelnen Spezies auf der Katalysatoroberfläche: Wenn nach dem Sprung keine Quelle mehr für die unmarkierte Spezies der ausgetauschten Komponente existiert, wird nur noch die Menge an unmarkiertem Produkt detektiert, die zum Zeitpunkt des Sprungs bereits auf der Oberfläche adsorbiert war.

Die Relaxationszeit ergibt sich aus den Bildungsraten r der Isotopomere durch Integration der normierten Verteilung. Für die normierte Verteilung $F_p^*(t)$ der zunehmenden Produkte, d. h. der isotooenmarkierten, gilt:

$$F_p^*(t) = \frac{r_p^*(t)}{\bar{r}_p} \quad 5-15$$

Ganz analog ergibt sich für die abnehmenden, nicht isotooenmarkierten Spezies:

$$F_p(t) = \frac{r_p(t)}{\bar{r}_p} \quad 5-16$$

Die Oberflächenverweilzeit τ ergibt sich durch Integration gemäß:

$$\tau_P = \int_{t_0}^{\infty} F_P^*(t) dt = \int_{t_0}^{\infty} [1 - F_P(t)] dt$$

5-17

$F_P(t)$: normierte Verteilung des Produkts P

$F_P^*(t)$: normierte Verteilung des isotoopenmarkierten Produkts P

$r_P(t)$: Bildungsgeschwindigkeit des Produkts / mol L⁻¹ s⁻¹

\bar{r}_P : Bildungsgeschw. des Produkts P unter stationären Bedingungen / mol L⁻¹ s⁻¹

$r_P^*(t)$: Bildungsgeschwindigkeit des isotoopenmarkierten Produkts / mol L⁻¹ s⁻¹

τ_P : Verweilzeit des Produktes P an der Katalysatoroberfläche / s

Aus den Volumenanteilen der während des Sprungs abnehmenden Spezies wird die normierte Verteilung bestimmt, indem durch den arithmetisch gemittelten Volumenanteil vor dem Sprung dividiert wird. Durch die Integration der erhaltenen Graphen von t_0 (Zeitpunkt des Isotopensprungs) bis zum Rücksprung werden die jeweiligen Gesamtverweilzeiten $\tau_{P,ges}$ der Spezies P in Sekunden ermittelt. Die Oberflächenverweilzeit τ_P ergibt sich aus $\tau_{P,ges}$ nach Abzug des Gasphasen-Hold-Ups, der Verweilzeit eines inerten Tracers in der gesamten Anlage.

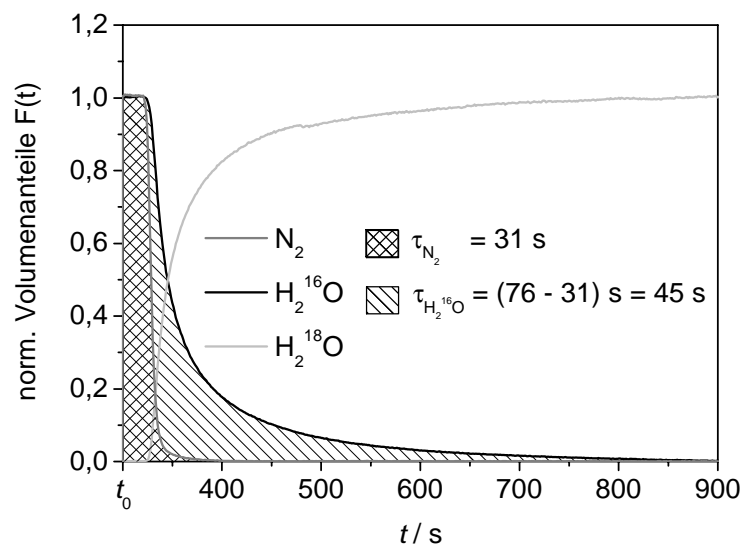


Abb. 5-9: Bestimmung der Verweilzeit von Wasser unter Berücksichtigung des Gasphasen-Hold-Ups. Das Integral der normierten Verteilungskurve des Tracers beträgt 31 s, das von Wasser 76 s. Abzüglich des Gasphasen-Hold-Ups (Verweilzeit des inerten Tracers N_2) beträgt die Verweilzeit von Wasser 45 s.

Dieser kann durch Bestimmung der Verweilzeit τ_{Tracer} eines inerten Tracers im Vorfeld ermittelt werden. Es gilt:

$$\tau_P = \tau_{P,ges} - \tau_{Tracer} \quad 5-18$$

τ_P : Verweilzeit des Produktes P an der Katalysatoroberfläche / s

$\tau_{P,ges}$: Verweilzeit des Produktes P in der Anlage /s

τ_{Tracer} : Verweilzeit des inerten Tracers in der Anlage /s

Im Falle der SSITKA-Messungen mit Sauerstoff hat es sich als praktikabel erwiesen, die Verweilzeit von Sauerstoff als repräsentativen Ersatz für τ_{Tracer} zu verwenden. Referenzmessungen haben gezeigt, dass Helium und Sauerstoff identische Verweilzeiten aufweisen [Kam2007b]. Für die Isotopenaustauschexperimente mit Wasser hingegen wurde die Verweilzeit der Anlage ab dem entsprechenden 4-Wege-Ventil gesondert mit einem inerten Tracer gemessen (siehe Abb. 5-9).

Für die Acroleinoxidation können die berechneten Relaxationszeiten nur Tendenzen aufweisen, da bekanntermaßen Acrolein seinen Carbonylsauerstoff mit dem Katalysator tauscht und somit während des Experiments als zusätzliche ^{16}O -Quelle fungiert. Außerdem stellt der Katalysatorbulk ein Reservoir für ^{16}O dar und transportiert diesen in einer langsamen Austauschreaktion an die Katalysatoroberfläche [Kam2007b]. Beides führt zu einer scheinbar längeren Verweilzeit der verschiedenen Spezies auf der Oberfläche. Theoretisch kann auch $n_{P,OF}$, die Stoffmenge an Intermediaten auf der Oberfläche, die zu einer Spezies (hier zum Produkt P) führt, wie folgt berechnet werden:

$$n_{P,OF} = v \cdot \dot{V} \cdot c_P^{\text{aus}} \cdot \tau_P \quad 5-19$$

$n_{P,OF}$: die Stoffmenge an Intermediaten auf der Oberfläche, die zum Produkt P führt / mol

τ_P : Verweilzeit des Produktes P an der Katalysatoroberfläche / s

v : Anzahl an Atomen des austauschbaren Isotops im Produktmolekül P

\dot{V} : Gesamtvolumenstrom / L s^{-1}

c_P^{aus} : gemessene Konzentration an P am Reaktorausgang / mol L^{-1}

Nach Gleichung 5-19 führt die durch die Beteiligung von Katalysatorbulk und unmarkiertem Acrolein verlängerte Verweilzeit auch zu einer Überbewertung der Stoffmenge an Intermediaten auf der Oberfläche, die zu einem Produkt führen.

Der Katalysatorbulk stellt einen am Reaktionsgeschehen beteiligten Vorrat an Sauerstoff dar. Inwiefern dieser im Zuge der Reaktion ausgetauscht wird, kann ebenfalls durch die SSITKA-Messungen abgeschätzt werden. Die Berechnung der während eines Isotopenaustauschexperiments vom Katalysator bereitgestellten Menge an unmarkiertem Sauerstoff erfolgt über die Bilanzierung der Stoffmengenströme an ^{16}O , die in den Reaktor während der $^{18}\text{O}_2$ - bzw. H_2^{18}O -Dosierung eingespeist werden, und die Stoffmengenströme an ^{16}O , die den Reaktor wieder verlassen:

$$\dot{n}_{^{16}\text{O}}^{\text{ein}} = \frac{p\dot{V}_{\text{ein}}}{RT} (\varphi_{^{16}\text{O}_{\text{Acr}}}^{\text{ein}} + 2\varphi_{^{16}\text{O}_2}^{\text{ein}} + \varphi_{\text{H}_2^{16}\text{O}}^{\text{ein}}) \quad 5-20$$

$$\dot{n}_{^{16}\text{O}}^{\text{aus}} = \frac{p\dot{V}_{\text{aus}}}{RT} (\varphi_{^{16}\text{O}_{\text{Acr}}}^{\text{aus}} + 2\varphi_{^{16}\text{O}_{\text{Acs}}}^{\text{aus}} + \varphi_{^{16}\text{O}_{\text{Acs}}}^{\text{aus}} + 2\varphi_{\text{C}^{16}\text{O}_2}^{\text{aus}} + \varphi_{\text{C}^{16}\text{O}_2}^{\text{aus}} + \varphi_{\text{C}^{16}\text{O}}^{\text{aus}} + \varphi_{\text{H}_2^{16}\text{O}}^{\text{aus}} + 2\varphi_{^{16}\text{O}_2}^{\text{aus}}) \quad 5-21$$

Der Stoffmengenstrom an ^{16}O , der aus dem Katalysator stammt, ergibt sich zu:

$$\dot{n}_{^{16}\text{O}}^{\text{ausgetauscht}} = \dot{n}_{^{16}\text{O}}^{\text{aus}} - \dot{n}_{^{16}\text{O}}^{\text{ein}} \quad 5-22$$

Die Auftragung des ausgebauten unmarkierten Stoffmengenstroms gegen die Zeit und die Integration ergibt die insgesamt ausgebaute Stoffmenge im gegebenen Zeitintervall. In dieser Arbeit wird immer die in einem Zeitintervall von 10 min ausgetauschte Stoffmenge betrachtet:

$$n_{^{16}\text{O}}^{\text{ausgetauscht}} = \int_{t_0}^{t_0+10 \text{ min}} \dot{n}_{^{16}\text{O}}^{\text{ausgetauscht}} dt \quad 5-23$$

R:	universelle Gaskonstante, $8,3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
p :	Druck / Pa
T :	Temperatur / K
φ_i :	Volumenanteil der Komponente i im Eingangsstrom (Index „ein“) bzw. im Ausgangsstrom (Index „aus“)
\dot{V} :	Gesamtvolumenstrom am Reaktoreingang (Index „ein“), am Reaktorausgang (Index „aus“) / L s^{-1}

$\dot{n}_{^{16}\text{O}}$: Stoffmengenstrom an ^{16}O am Reaktoreingang (Index „ein“) bzw. am Rektorausgang (Index „aus“) / mol s⁻¹

$n_{^{16}\text{O}}^{\text{ausgetauscht}}$: insgesamt aus dem Katalysator ausgetauschte Sauerstoffmenge / mol

Wie dargestellt ist die Auswertung der SSITKA am vorliegenden System schwierig. Die Parameter Oberflächenverweilzeit und Anzahl an Oberflächenintermediaten, die an einfacheren Systemen direkt aus den Relaxationszeiten resultieren, können in diesem Fall nur Tendenzen in Abhängigkeit von Gasphasenzusammensetzung oder Temperatur aufzeigen. Im direkten Vergleich der Messungen in Anwesenheit und Abwesenheit von Wasser, ergeben sich daraus wichtige Hinweise auf die Beteiligung von Wasser am Reaktionsgeschehen.

6 Ergebnisse

6.1 Einfluss von Wasser auf die katalytische Performance

Temperaturprogrammierte Reaktionen erlauben zum einen die schnelle Charakterisierung der katalytischen Performance der Mischoxide in Form von Selektivität und Aktivität in Abhängigkeit von der Temperatur sowie durch die beschriebene zyklische Fahrweise eine Beurteilung der Stabilität (siehe Kapitel 4.1). Anhand der temperaturprogrammierten Reaktionen soll im Folgenden der Einfluss von Wasser auf die Performance (Selektivität, Umsatz und Ausbeute) der Mischoxide in der Partialoxidation von Acrolein über einen Temperaturbereich von 100 bis 480 °C betrachtet und die Wirkung von Wasser auf das Einfahrverhalten und die Stabilität der Katalysatoren diskutiert werden.

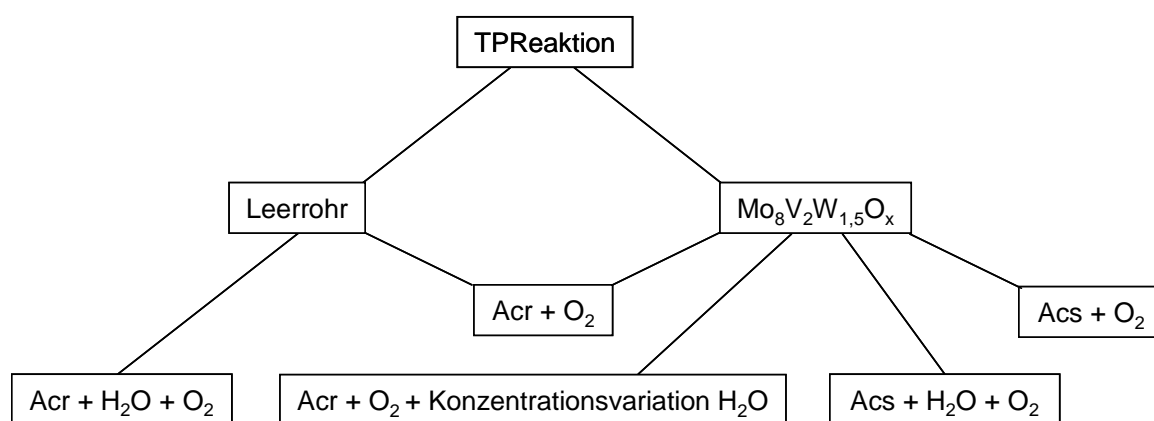


Abb. 6-1: Schematische Darstellung der durchgeführten Messungen. Die Heizrate betrug immer 10 K min⁻¹ von 100 auf 480 °C, die Konzentrationen waren 5 % (L L⁻¹) Acr, 10 % (L L⁻¹) O₂ und 0–8 % (L L⁻¹) H₂O. Es wurden jeweils 50 mg Katalysator eingewogen.

Als Referenzmessung wird im ersten Abschnitt das Leerrohrexperiment in Gegenwart und in Abwesenheit von Wasser vorgestellt. Am Katalysator wurden TPReaktionen mit verschiedenen Wasserkonzentrationen im Feed durchgeführt. Auch der Einfluss von Wasser auf die unerwünschte Folgeoxidation von Acrylsäure wurde untersucht, hierzu wurde Acrylsäure als Edukt in TPReaktionen mit und ohne Wasser im Feed eingesetzt. Das Schema Abb. 6-1 gibt einen Überblick über die durchgeführten TPReaktionen.

6.1.1 TPReaktion im Leerrohr

Der Umsatz von Acrolein im Leerrohr setzt unter den gewählten Bedingungen bei etwa 360 °C ein. Durch Gasphasenreaktion von Acrolein und Sauerstoff entstehen ausschließlich die Totaloxidaionsprodukte CO, CO₂ und Wasser. Auf die Totaloxidation von Acrolein in der Gasphase hat der Zusatz von Wasser keinen Einfluss. Abb. 6-2 zeigt die Konzentrationsprofile der temperaturprogrammierten Reaktion im Leerrohr ohne Zusatz von Wasser (a) und mit Zusatz von Wasser (b).

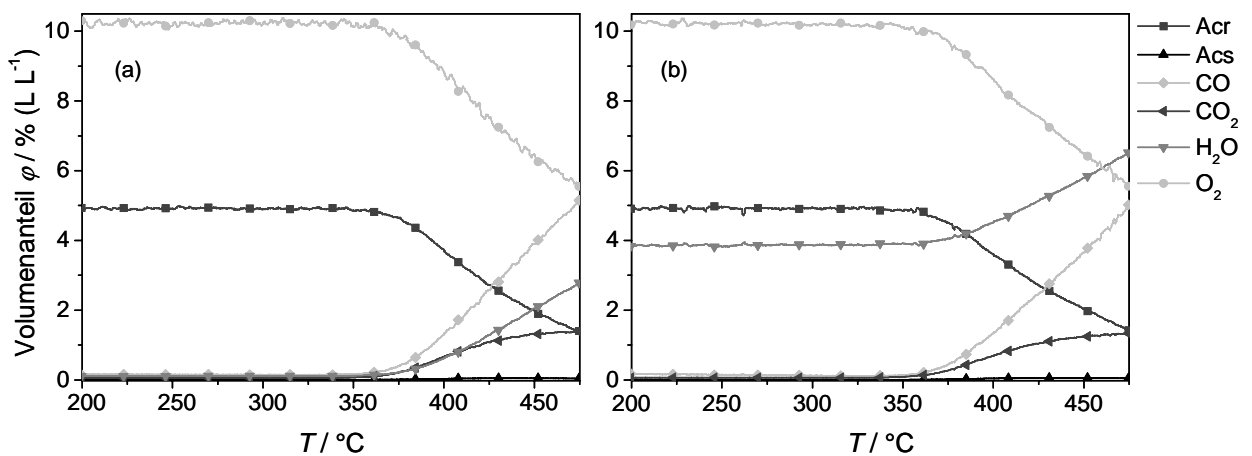


Abb. 6-2: Konzentrationsprofile der temperaturprogrammierten Reaktion im Leerrohr mit der Feedzusammensetzung **a)** 5 % (L L⁻¹) Acr, 10 % (L L⁻¹) O₂, Rest Ar, **b)** 5 % (L L⁻¹) Acr, 10 % (L L⁻¹) O₂, 3,8 % (L L⁻¹) H₂O, Rest Ar. (Die Linien stellen die ca. 1600 gemessenen Punkte dar, die Symbole dienen der besseren Visualisierung.)

6.1.2 TPReaktion am Katalysator

Im Gegensatz zur Gasphasenoxidation im Leerrohr hat Wasser auf die heterogenkatalysierte Reaktion einen deutlichen Einfluss. Der Katalysator wurde zunächst bei 400 °C eine Stunde mit Sauerstoff vorbehandelt, die nachfolgende TPReaktion mit 30-minütiger Reoxidation wurde zweimal wiederholt. Im Abschnitt 5.3.1 ist das Temperaturprogramm vorgestellt. Abb. 6-3 zeigt die Konzentrationsprofile der Selektivoxidation von Acrolein am Mischoxid der Zusammensetzung Mo₈V₂W_{1,5}O_x ohne Zusatz von Wasser (a) und mit Zusatz von Wasser (b) jeweils für den 2. Zyklus des Temperaturprogramms.

Das Konzentrationsprofil der Reaktion ohne den Zusatz von Wasser zeigt einen ab 250 °C beginnenden Umsatz von Acrolein. Die Konzentration der Acrylsäure erreicht bei 380 °C

ihr Maximum, um danach zugunsten der Totaloxidationsprodukte CO, CO₂ und Wasser wieder abzufallen. Bei 425 °C ist Acrolein nahezu vollständig umgesetzt. Bei 350 °C beginnen die Konzentrationen von CO und CO₂ deutlich anzusteigen.

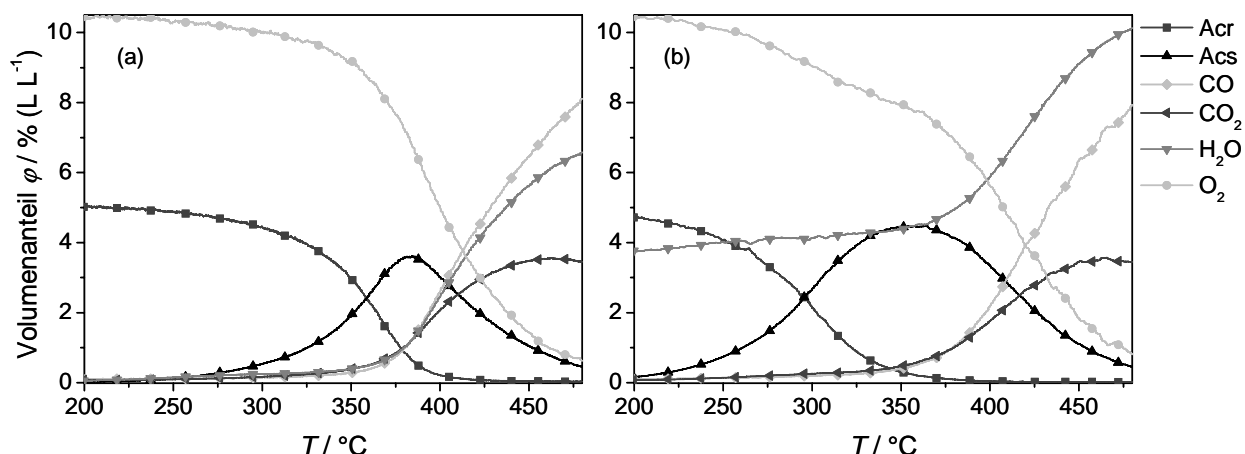


Abb. 6-3: Konzentrationsprofile der temperaturprogrammierten Reaktion an Mo₈V₂W_{1,5}O_x mit der Feedzusammensetzung **a)** 5 % (L L⁻¹) Acr, 10 % (L L⁻¹) O₂, Rest Ar, **b)** 5 % (L L⁻¹) Acr, 10 % (L L⁻¹) O₂, 3,8 % (L L⁻¹) H₂O, Rest Ar.

Das Konzentrationsprofil der Reaktion unter Zusatz von 3,8 % (L L⁻¹) Wasser weist deutliche Unterschiede auf. Der Umsatz von Acrolein zu Acrylsäure setzt hier schon ab 200 °C ein, bei 380 °C wird Acrolein bereits vollständig verbraucht. Das Maximum der Acrylsäurekonzentration wird bei etwa 350 °C erreicht. Während Acrylsäure in Gegenwart von Wasser also bei niedrigeren Temperaturen entsteht, beginnen die Totaloxidationsprodukte wie bei der Messung ohne Wasser erst ab 350 °C deutlich anzusteigen. Der Temperaturbereich, in dem Acrylsäure mit guter Selektivität gebildet wird, ist somit in Anwesenheit von Wasser deutlich größer.

Aktivität und Selektivität

Den Temperaturbereich, in dem der Einfluss von Wasser besonders stark ist, zeigt die Abb. 6-4, in der Umsatz, Selektivität und Ausbeute der oben beschriebenen TPReaktionen mit und ohne Wasser direkt verglichen werden.

Unterhalb von 350 °C - bei dieser Temperatur wird in Gegenwart von Wasser Totalumsatz an Acrolein erreicht - liegt die Selektivität zu Acrylsäure in Gegenwart von

Wasser deutlich höher als ohne Wasserzusatz. Zusammen mit dem durch die Anwesenheit von Wasser extrem gesteigerten Umsatz (50 % Umsatz werden bei einer um 75 °C niedrigeren Temperatur erreicht) wird durch die Zugabe von Wasser eine Ausbeute von 90 % erzielt, was einer Ausbeutesteigerung von 50 % relativ zur Messung ohne Wasser entspricht. Bei Temperaturen oberhalb von 380 °C nehmen für beide Feedzusammensetzungen Selektivität und Ausbeute an Acrylsäure wieder ab. Wie die Leerrohrmessung zeigt, findet bei dieser Temperatur auch schon die Gasphasenoxidation von Acrolein statt (Abb. 6-2).

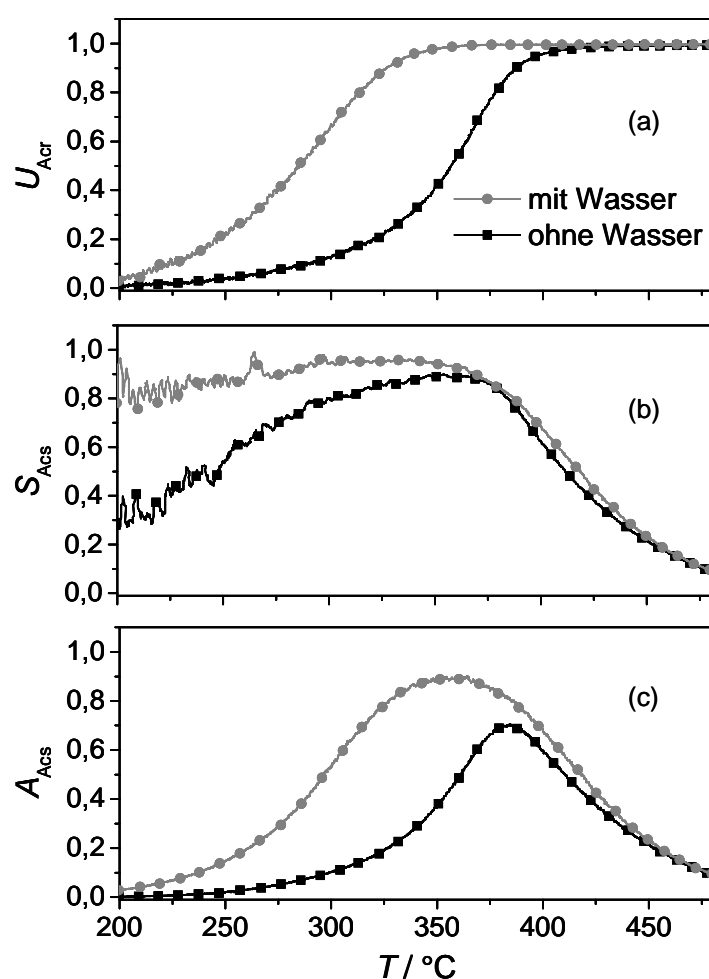


Abb. 6-4: a) Umsatz, b) Selektivität und c) Ausbeute der Reaktion von Acrolein zu Acrylsäure in Abhängigkeit von der Temperatur für den Katalysator $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{1,5}\text{O}_x$ und die Feedzusammensetzungen 5 % (L L^{-1}) Acr, 10 % (L L^{-1}) O_2 (schwarz) sowie 5 % (L L^{-1}) Acr, 10 % (L L^{-1}) O_2 , 3,8 % (L L^{-1}) H_2O (grau).

Die performancesteigernde Wirkung von Wasser konnte für weitere Katalysatoren mit der Zusammensetzung $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ und $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1\text{O}_x$ bestätigt werden (siehe Anhang, Kapitel 11.1, Abb. 11-1). Darüber hinaus zeigt sich, dass der Wasserzusatz zu keiner Änderung der Aktivitätsreihenfolge der untersuchten Katalysatoren führt: alle Katalysatoren werden durch den Zusatz von Wasser besser, aber der Katalysator mit der schlechtesten Performance ohne Wasserzusatz zeigt auch unter Wasserzusatz die geringste Aktivität.

Stabilität

Der Einfluss von Wasser auf die Katalysatorstabilität soll durch Vergleich der drei TPReaktionszyklen (siehe Abschnitt 5.3.1) in An- und Abwesenheit von Wasser diskutiert werden. Die nach der in Kapitel 5.2 beschriebenen Präparationsmethode hergestellten wolframhaltigen Mischoxide zeigen typischerweise einen Einfahrprozess unter Reaktionsbedingungen: Vom ersten zum zweiten Reaktionszyklus im angewendeten Temperaturprogramm verbessert sich die Performance und bleibt in den darauf folgenden Zyklen konstant [Kam2007a, Kam2007b].

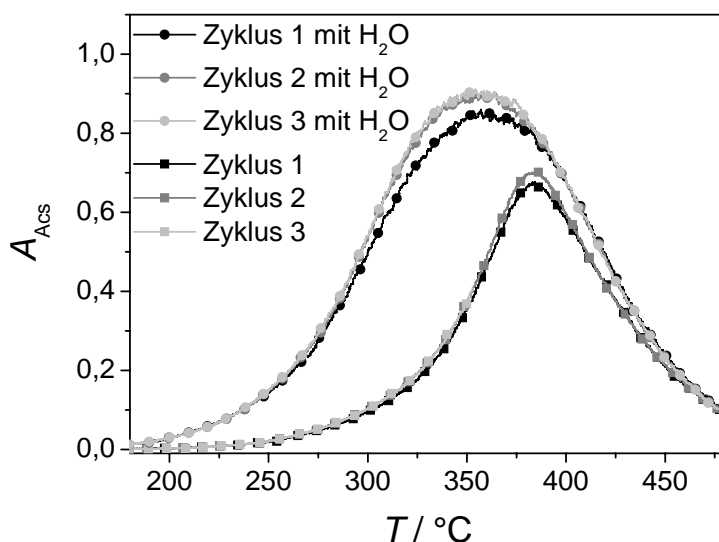


Abb. 6-5: Katalysatorstabilität mit und ohne Wasser im Feed. Aufgetragen ist die Ausbeute an Acrylsäure in jeweils drei aufeinanderfolgenden Reaktionszyklen der temperaturprogrammierten Reaktion am Katalysator mit der Zusammensetzung $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{1,5}\text{O}_x$. Feedzusammensetzung: 5 % (L L^{-1}) Acr, 10 % (L L^{-1}) O_2 bzw. 5 % (L L^{-1}) Acr, 10 % (L L^{-1}) O_2 , 3,8 % (L L^{-1}) H_2O (mit H_2O).

Eine Beeinflussung der Katalysatorstabilität durch die Anwesenheit von Wasser konnte während der TPReaktion nicht beobachtet werden. Alle untersuchten Katalysatoren zeigen sowohl in Gegenwart als auch in Abwesenheit von Wasser eine Verbesserung der Ausbeute an Acrylsäure vom ersten zum zweiten Zyklus. Danach bleibt die Performance konstant (siehe Abb. 6-5). Somit konnte keine der in der Literatur genannten Beobachtungen (vgl. auch Kapitel 3.3), also weder eine schnellere Deaktivierung [Lev1982] noch ein kürzerer Einfahrprozess durch eine schnellere Ausbildung der aktiven Phasen [Nov2002] bestätigt werden. Die Katalysatordeaktivierung geht bekanntermaßen mit einer Rekristallisation des Katalysators einher [Lev1982, Kam2004, Ott2004, Nov2002]. XRD-Untersuchungen zeigen, dass Wasser nicht die Rekristallisation des Katalysators beeinflusst.

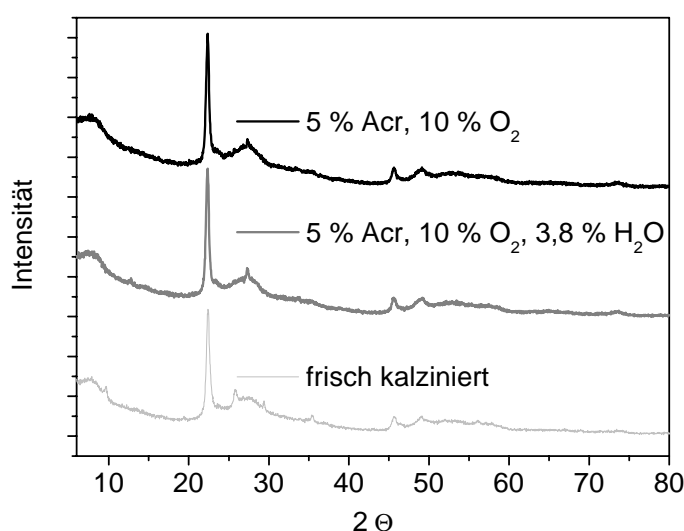


Abb. 6-6: Röntgendiffraktogramme des Katalysators $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{1.5}\text{O}_x$ nach der Behandlung mit 5 % (L L^{-1}) Acr, 10 % (L L^{-1}) O_2 (schwarze Linie) und 5 % (L L^{-1}) Acr, 10 % (L L^{-1}) O_2 , 3,8 % (L L^{-1}) H_2O (graue Linie). Mit beiden Feedzusammensetzungen wurde dasselbe Temperaturprogramm (3 TPReaktionszyklen) gefahren.

Abb. 6-6 zeigt die Diffraktogramme von einem mit verschiedenen Gaszusammensetzungen und gleichem Temperaturprogramm behandelten Katalysator. Die Diffraktogramme der mit und ohne zugesetztem Wasser behandelten Proben sind deckungsgleich und zeigen kaum eine Veränderung gegenüber dem frisch kalzinierten Katalysator. Somit decken sich die Ergebnisse aus den TPReaktionsexperimenten und den XRD-Untersuchungen: Wasser zeigt keinen Einfluss auf die Stabilität des Katalysators.

6.1.3 Konzentrationsvariation Wasser

Die Temperaturabhängigkeit des Einflusses von Wasser wurde mit einem Volumenanteil an Wasser von 3,8 % (L L^{-1}) untersucht. Wie stark außerdem der Einfluss der Wasserkonzentration ist, zeigen die folgenden temperaturprogrammierten Messungen. Abb. 6-7 zeigt Umsatz, Selektivität und Ausbeute der TPReaktion mit verschiedenen Wasseranteilen im Feed.

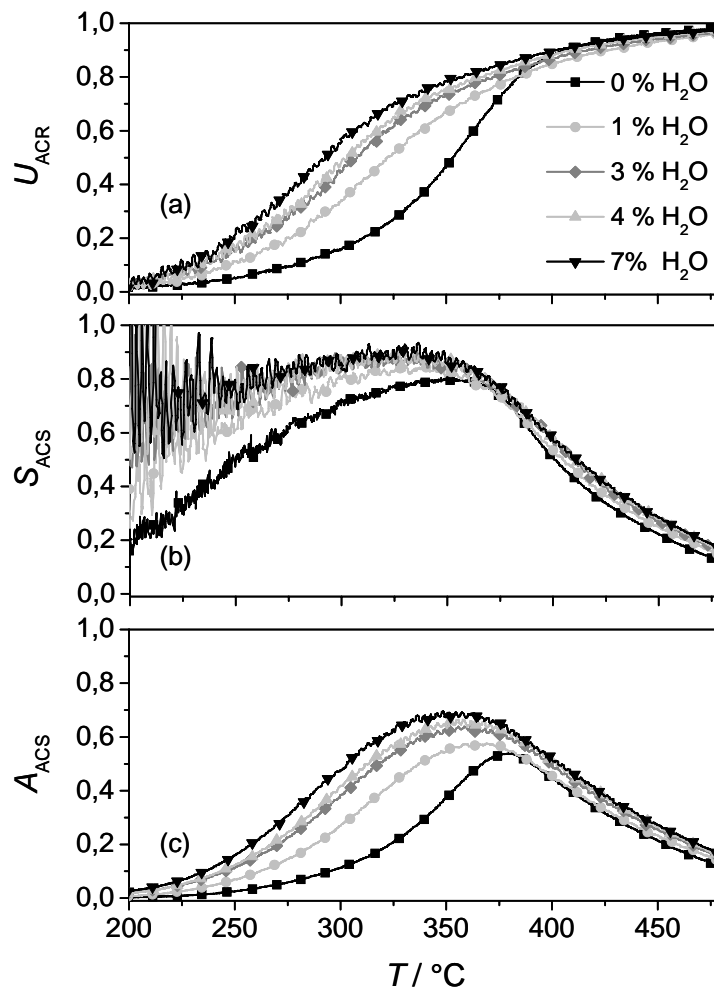


Abb. 6-7: a) Umsatz an Acrolein, b) Selektivität und c) Ausbeute bezüglich Acrylsäure in der TPReaktion bei verschiedenen Konzentrationen von Wasser im Feed.

Bereits der Zusatz von 1 % (L L^{-1}) Wasser erhöht den Umsatz und die Selektivität stark. Mit weiter steigendem Anteil an Wasser werden kaum eine Verbesserung der Selektivität und nur noch eine geringe Verbesserung des Umsatzes erzielt. Die Verbesserung der Performance, die durch die Erhöhung des Wasseranteils erreicht wird, ist stark

temperaturabhängig. Bei niedrigen Temperaturen (bis 350 °C) wird der Umsatz mit steigendem Wasseranteil noch deutlich erhöht, ab 380 °C wird durch Erhöhung der Wasserkonzentration keine Verbesserung des Umsatzes und der Selektivität mehr erzielt (Auftragungen von Selektivität, Umsatz und Ausbeute gegen den Volumenanteil Wasser bei verschiedenen Temperaturen befinden sich im Anhang Kapitel 11, Abb. 11-2). Die Konzentrationsvariation bestätigt somit, dass der Zusatz von Wasser oberhalb von 380 °C keinen Einfluss mehr auf die Performance zeigt. Im Leerrohrexperiment entspricht dies etwa der Temperatur, bei der die Gasphasenreaktion einsetzt. Dass der Einfluss von Wasser mit steigender Konzentration stagniert, deutet auf die Abhängigkeit vom Adsorptionsgleichgewicht von Wasser hin. Mit steigender Temperatur desorbiert Wasser von der Oberfläche. Ein weiterer Grund für den abnehmenden Einfluss von Wasser mit steigender Temperatur ist, dass mit steigender Temperatur durch die Totaloxidation mehr Wasser produziert wird. Bei 380 °C wird durch die Totaloxidation soviel Wasser produziert, dass auch in der Reaktion „ohne Wasser“ bereits ein Wasseranteil von 1,5 % (L L^{-1}) vorliegt. Weitere Ergebnisse zur Konzentrationsabhängigkeit finden sich in Kapitel 6.3.2.2.

6.1.4 Sprungexperimente mit Wasser

Zur Untersuchung einer möglichen konkurrierenden Adsorption von Wasser und anderen Komponenten wurden Sprungexperimente mit Wasser durchgeführt. Der Katalysator wurde mit Voroxidation, einem TPReaktionszyklus und dann mehrere Stunden isotherm bei 300 °C eingefahren. Dann wurde im Abstand von 1 Stunde Wasser sprunghaft zu und wieder abgeschaltet. Abb. 6-8 (a) zeigt die gemessenen Verläufe der Volumenanteile über den gesamten Zeitbereich. Insgesamt lässt sich eine anfängliche Deaktivierung beobachten, für die letzten beiden Sprünge werden aber dieselben Volumenanteile erreicht. In den Abb. 6-8 (b) und (c) sind die Antworten des Systems auf das Zuschalten von Wasser und das Abschalten von Wasser vergrößert dargestellt. Die Beobachtungen bestätigen Ergebnisse aus der Literatur. Ähnliche Sprungexperimente wurden von Saleh-Alhamed et al. und Suprun et al. durchgeführt [Sal1996, Sup2005].

Beim Zuschalten, besonders aber beim Abschalten von Wasser treten Druckstöße auf, die vor allem die Volumenanteile der Edukte Acrolein und Sauerstoff beeinflussen. Trotzdem lassen sich folgende Beobachtungen festhalten: Beim Zuschalten erreicht Wasser sehr

schnell den Sollwert, während die Acroleinkonzentration langsam aber stetig abnimmt. Interessant ist der Konzentrationsverlauf der Acrylsäure.

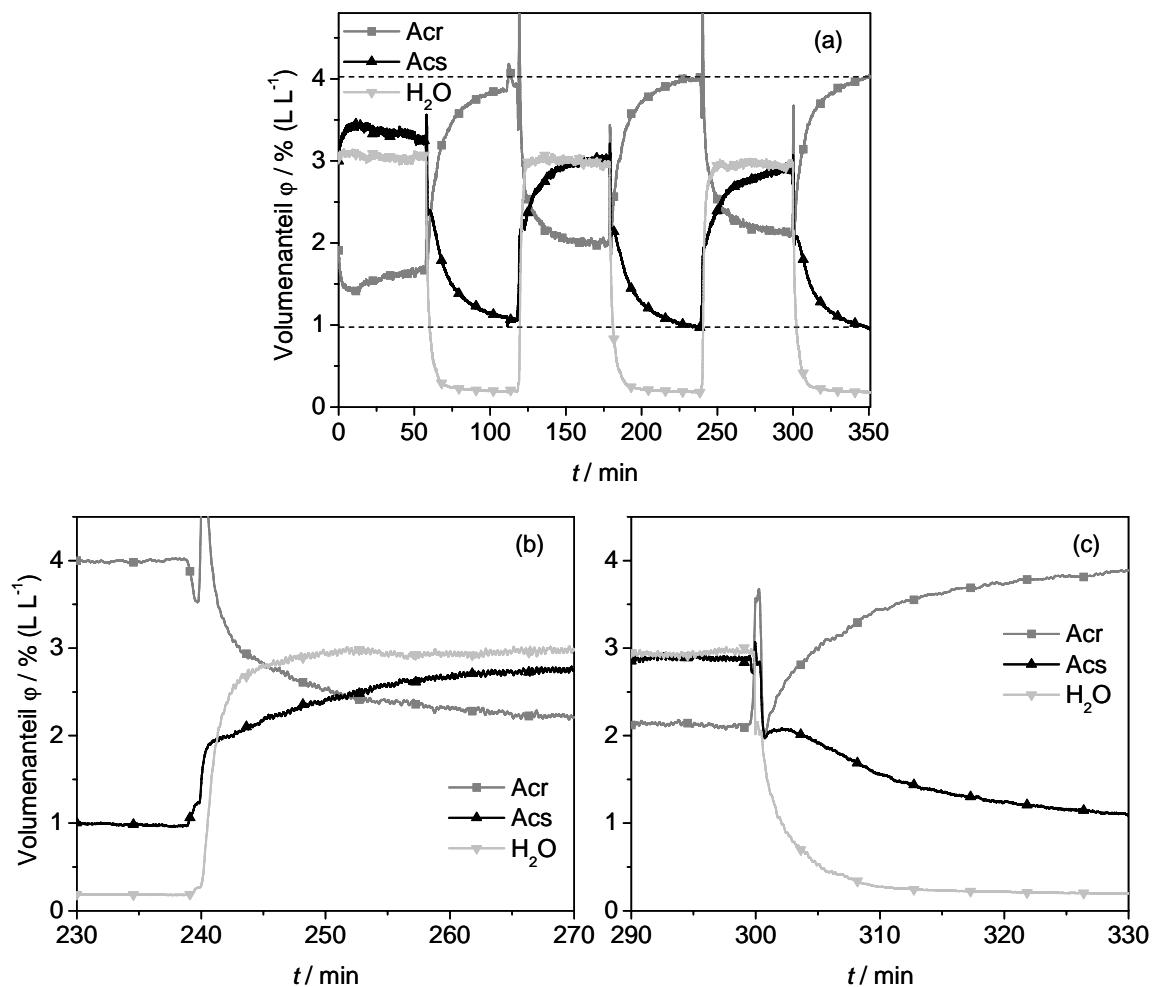


Abb. 6-8: Antworten der Volumenanteile auf das sprunghafte Zu- und Abschalten von Wasser: **a)** Messung über den gesamten Zeitbereich. **b)** Ausschnitt, der das Zuschalten von Wasser zeigt. **c)** Ausschnitt, der das Abschalten von Wasser zeigt. $T = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$, Einwaage $50\text{ mg Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{1,5}\text{O}_x$.

Beim Zuschalten von Wasser steigt die Acrylsäurekonzentration zunächst sprunghaft an und läuft dann mit einer ähnlichen Zeitkonstante wie Acrolein in den neuen stationären Zustand. Beim Abschalten von Wasser steigt die Konzentration von Acrolein wieder stetig an. Die Acrylsäurekonzentration bricht mit dem Abschalten des Wassers sofort ein, steigt dann noch einmal leicht an, um anschließend wie Acrolein langsam in den neuen stationären Zustand zu laufen. Demnach wird Acrylsäure durch Wasser von der Katalysatoroberfläche verdrängt.

6.1.5 TPReaktion mit Acrylsäure

Der Einfluss von Wasser auf die unerwünschte Folgeoxidation von Acrylsäure wurde ebenfalls mit temperaturprogrammierten Reaktionen untersucht. Der Katalysator wurde bei 400 °C eine Stunde unter Sauerstoff eingefahren, die nachfolgende TPReaktion mit Acrylsäure als Edukt wurde inkl. jeweiliger Reoxidation zweimal wiederholt. Das Temperaturprogramm entspricht somit Abb. 5-8 (Kapitel 5.3.1), nur dass Acrylsäure statt Acrolein als Edukt dosiert wurde.

Die Oxidation von Acrylsäure am Mischoxidkatalysator setzt bei etwa 280 °C ein⁷. Bis ca. 430 °C hat die Gegenwart von Wasser im Feed keinen Einfluss auf die Oxidation von Acrylsäure. Oberhalb dieser Temperatur ist ein stärkeres Ansteigen des Acrylsäureumsatzes in Anwesenheit von Wasser zu beobachten.

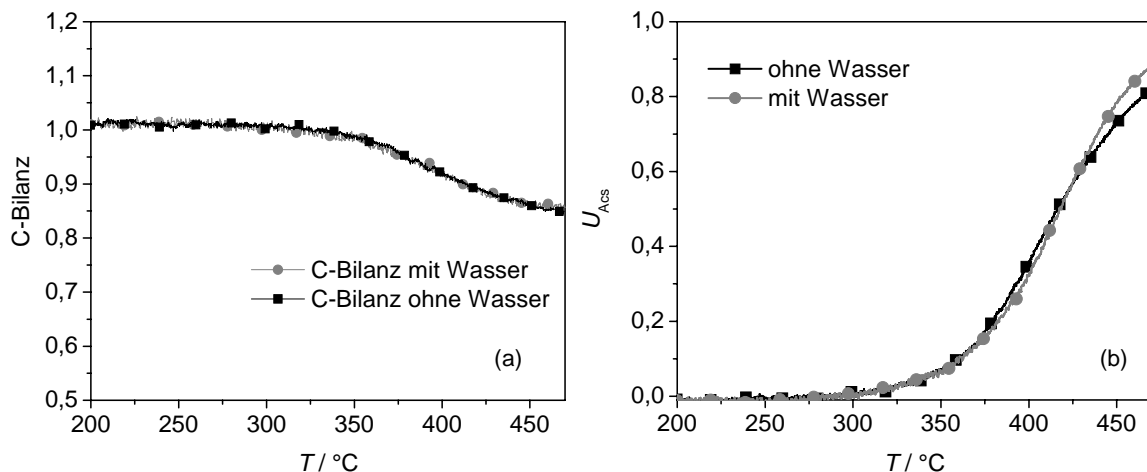


Abb. 6-9: a) C-Bilanz und b) Umsatz an Acrylsäure während der TPReaktion von Acrylsäure an $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{1.5}\text{O}_x$ mit den Feedzusammensetzungen 5 % (L L^{-1}) Acs, 10 % (L L^{-1}) O_2 (schwarz) bzw. 5 % (L L^{-1}) Acs, 10 % (L L^{-1}) O_2 und 3,8 % (L L^{-1}) H_2O (grau).

Die Kohlenstoffbilanz ist für die Messungen mit und ohne Wasser über den Temperaturbereich identisch. Hieraus kann kein Hinweis auf eine verminderte Verkokung des Katalysators durch die Anwesenheit von Wasser abgeleitet werden, wie sie z. B. von Yu et al. oder in Lehrbüchern diskutiert wird [Yu1990, Arp2007].

Abb. 6-9 zeigt die Kohlenstoffbilanz und den Umsatz an Acrylsäure für den jeweils 2. Reaktionszyklus am Mischoxid $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{1.5}\text{O}_x$. Zusammengefasst zeigt sich, dass Wasser

⁷ Im Leerrohr setzt der Umsatz von Acrylsäure erst bei ca. 450 °C ein. Das entsprechende Experiment ist im Anhang, Kapitel 11, Abb. 11-4 gezeigt.

im für die Acroleinoxidation interessanten Temperaturbereich bis 380 °C keinen signifikanten Einfluss auf die Folgeoxidation der Acrylsäure hat.

Eine konkurrierende Adsorption von Wasser und Acrylsäure müsste in diesem Experiment einen geringeren Acrylsäureumsatz in Gegenwart von Wasser infolge einer geringeren Bedeckung der Oberfläche durch Acrylsäure zeigen. Der Acrylsäureumsatz wird von Wasser aber nicht beeinflusst. So steht dieses Ergebnis im Gegensatz zu den im vorigen Abschnitt vorgestellten Sprungexperimenten mit Wasser (siehe Abb. 6-8). Eine Erklärung ist, dass die Acrylsäureoxidation erst in einem Temperaturbereich stattfindet, in dem auf der Oberfläche kein adsorbiertes Wasser mehr vorliegt. (Mit steigender Temperatur nimmt die Adsorption von Wasser ab [Kra2000].) Allerdings beginnt die Acrylsäureoxidation bei 300 °C und zwischen 300 und 350 °C ist der Einfluss von Wasser in der Acroleinoxidation noch deutlich.

Eine weitere Erklärung dafür, dass Wasser die Acrylsäureoxidation nicht beeinflusst, Acrylsäure aber in der Acroleinoxidation offensichtlich durch Wasser von der Oberfläche verdrängt wird, können verschiedene Aktivzentren sein: Die *Acrylsäureoxidation* findet an anderen Zentren als die *Acroleinoxidation* und die Adsorption von Wasser statt.

6.1.6 Sprungexperimente mit Acrylsäure

Der Einfluss von Acrylsäure auf die Acroleinoxidation wurde in einem Einzelexperiment getestet: Der Katalysator wurde mit einer TPReaktion und danach mehrere Stunden isotherm eingefahren, im stationären Zustand wurde Acrylsäure sprunghaft zum Reaktionsgemisch zugeschaltet. Nach 30 min wurde die Acrylsäurezufuhr wieder abgestellt. Das Experiment wurde bei 315, 330, 345, 360 und 375 °C durchgeführt. Abb. 6-1 zeigt die gemessenen Volumenströme vor und nach dem Acrylsäuresprung bei 330 °C.

Für das einzelne Experiment wurde die Anlage nicht auf Konzentrationssprünge mit Acrylsäure umgerüstet, das Zu- und Abschalten der Acrylsäure erfolgte über den MFC und nicht über ein 4-Wege-Ventil, deshalb treten Druckstöße auf, die sich als Konzentrationsspitzen in den Volumenströmen zeigen.

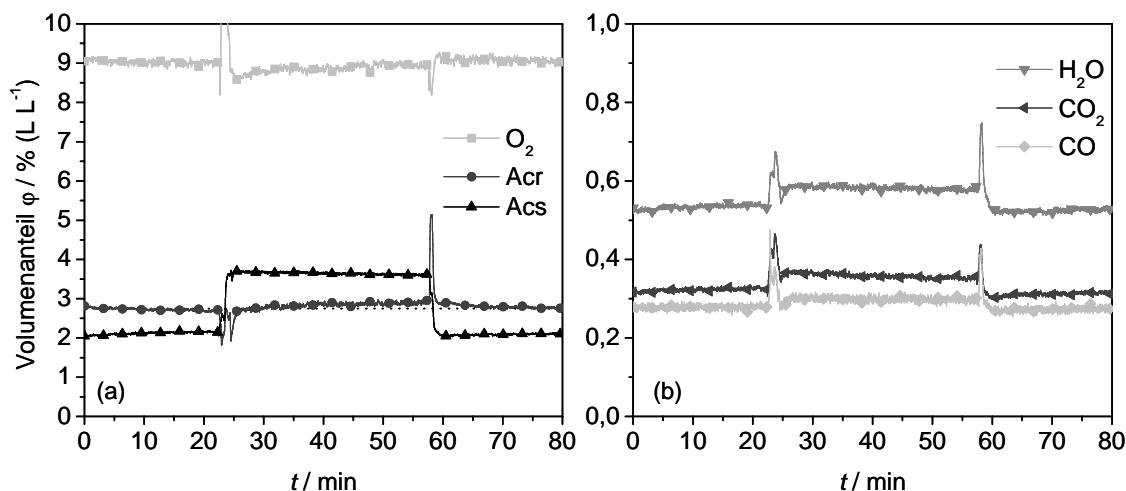


Abb. 6-10: Im stationären Zustand wurden bei 330 °C 1,8 % (L L⁻¹) Acs zum Feed (5 % (L L⁻¹) Acr, 10 % (L L⁻¹) O₂, Rest Ar) zugeschaltet. Nach 30 min wurde die Acrylsäurezufuhr wieder abgestellt. Der Gesamtvolumenstrom betrug in allen Abschnitten des Experiments 20 mL min⁻¹: **a)** Die Acroleinkonzentration wird durch die Anwesenheit von Acrylsäure nicht beeinflusst. **b)** Die zusätzlich dosierte Acrylsäure wird teilweise totaloxidiert, die Konzentrationen an CO, CO₂ und H₂O steigen. Einwaage: 50 mg Mo₈V₂W_{0,5}O_x.

Trotz der Druckstöße zeigen die Experimente eindeutig, dass das Zuschalten von Acrylsäure keinen Effekt auf den Acroleinumsatz hat. Dies zeigt, dass Acrylsäure nicht inhibierend wirkt und bestätigt, dass Acrylsäure keine Adsorptionsplätze des Acroleins belegt. Die zudosierte Acrylsäure wird teilweise zu den Totaloxidationsprodukten umgesetzt, deshalb steigen die Volumenanteile von CO, CO₂ und H₂O nach dem Zuschalten der Acrylsäure an; die Konzentration von Sauerstoff nimmt wegen des zusätzlichen Verbrauchs ab.

6.2 Einfluss von Wasser auf Teilreaktionen des Katalysezyklus

Temperaturprogrammierte Reduktionen und Oxidationen dienen zur Aufschlüsselung einzelner Reaktionsschritte. Im Gegensatz zur TPREaktion kann hier der Einfluss von Wasser getrennt auf die Oxidation von Acrolein durch Festkörpersauerstoff und die Reoxidation des Katalysators durch Gasphasensauerstoff betrachtet werden. Dazu wurden TPR-Zyklen in An- und Abwesenheit von Wasser mit nachfolgender TPO sowie TPO-Zyklen in An- und Abwesenheit von Wasser nach vorangegangener TPR mit Acrolein durchgeführt, die in Kapitel 6.2.1 vorgestellt werden. Im zweiten Abschnitt (Kapitel 6.2.2) erfolgt die Betrachtung des Einflusses von Wasser auf die Folgereaktion der Acrylsäure zu den Totaloxidationsprodukten. Abb. 6-11 gibt eine Übersicht über die durchgeführten Messungen.

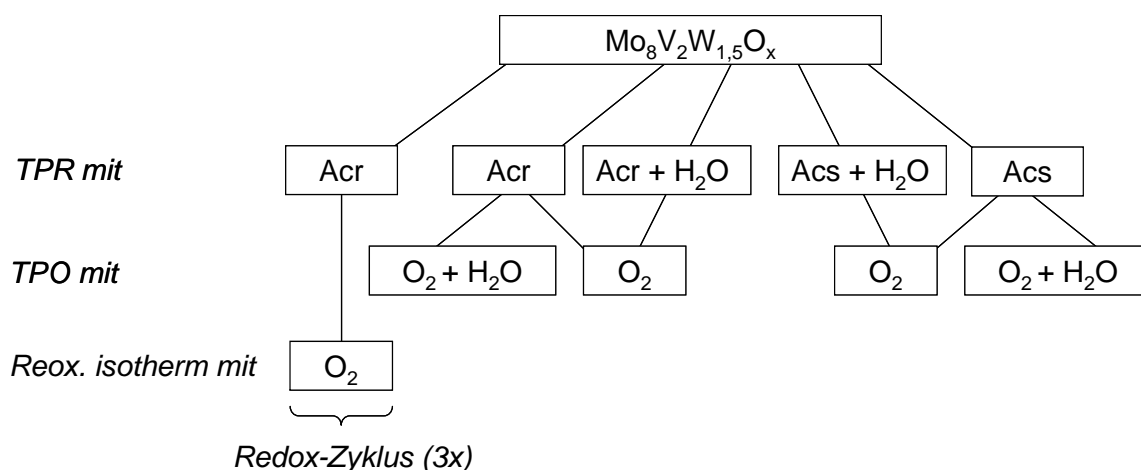


Abb. 6-11: Schematische Übersicht über die durchgeführten TPR und TPO. Die Konzentrationen betrugen jeweils 5 % (L L^{-1}) Acr oder Acs, 3,8 % (L L^{-1}) H_2O und 10 % (L L^{-1}) O_2 . Maximal wurde auf 500 °C geheizt.

6.2.1 Acrolein als Reduktionsmittel

Temperaturprogrammierte Reduktion

In drei aufeinander folgenden temperaturprogrammierten Reduktionen mit jeweils isothermer Reoxidation bei 400 °C zeigt sich der gleiche Effekt von Wasser wie in den TPREaktionen: die Acrylsäureproduktion wird erhöht und verschiebt sich zu niedrigeren Temperaturen.

Abb. 6-12 zeigt die Konzentration von Acrylsäure während jeweils drei Zyklen TPReduktion mit 5 % (L L⁻¹) Acrolein bzw. 5 % (L L⁻¹) Acrolein und 3,8 % (L L⁻¹) Wasser. Im ersten Reduktionszyklus wurde nur auf 400 °C geheizt. Nachdem hier vom ersten zum zweiten Zyklus keine Deaktivierung festzustellen war, wurde im zweiten und dritten Zyklus auf 480 °C geheizt.

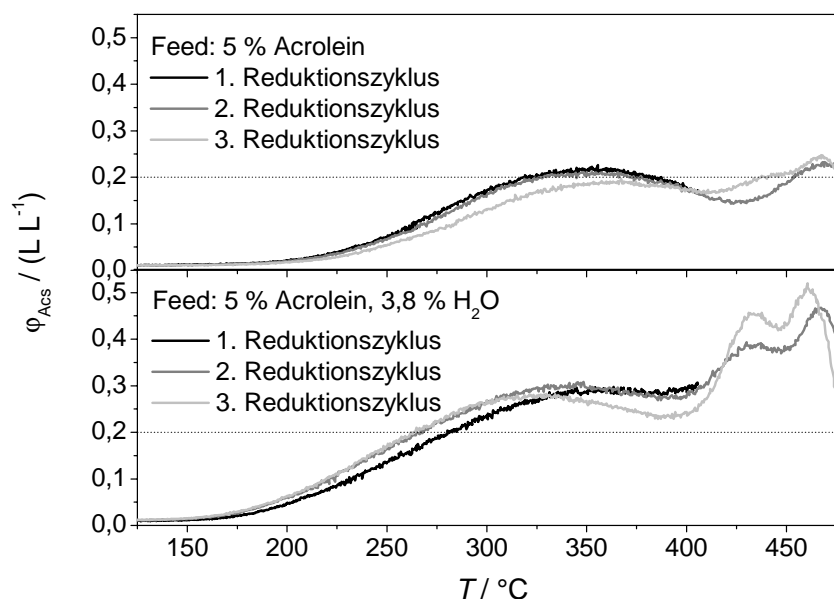


Abb. 6-12: TPReduktion mit 5 % (L L⁻¹) Acr (**oben**) und 5 % Acr, 3,8 % (L L⁻¹) H₂O (**unten**). Volumenanteil Acrylsäure in Abhängigkeit von der Temperatur. 50 mg Katalysator, Heizrate $\beta = 10 \text{ K min}^{-1}$. Im ersten Zyklus wurde nur bis 400 °C geheizt, in Zyklus 2 und 3 bis 480 °C.

Es zeigen sich insgesamt drei Acrylsäurebildungspeaks. Der erste ist sehr breit mit einem Maximum bei ca. 325 °C (mit Wasser) bzw. 350 °C (ohne Wasser). Dieser Temperaturbereich entspricht dem Bereich, in dem bei der TPReaktion hochselektiv Acrylsäure entsteht. In Gegenwart von Wasser verschiebt sich das Maximum mit steigender Zyklenzahl (= Laufzeit) zu niedrigeren Temperaturen, in Abwesenheit von Wasser zu höheren. Der zweite Peak mit einem Maximum bei ca. 430 °C bildet sich von Zyklus zu Zyklus stärker aus. Die Ausbildung des Peaks erfolgt in Gegenwart von Wasser wesentlich schneller, während dieser hier schon im zweiten Zyklus auftritt, bildet er sich in Abwesenheit von Wasser erst im dritten Zyklus aus. Der dritte Peak mit einem Maximum bei ca. 460 °C ist etwas stärker ausgeprägt. Auch hier gilt, dass sich dieser mit steigender Zyklenzahl und in Anwesenheit von Wasser stärker ausbildet. Unter

Reaktionsbedingungen sind die Acrylsäurebildungspeaks bei 430 und 460 °C nicht zu beobachten, weil die heterogen katalysierte Reaktion bereits durch die Gasphasenoxidation von Acrolein (vgl. Leerrohrexperiment Abb. 6-2) überlagert ist.

Die verschiedenen Peaks deuten auf verschiedene Aktivzentren hin, an denen unterschiedlich aktive Sauerstoffspezies für die Acroleinoxidation zur Verfügung gestellt werden. Insgesamt sind die beobachteten Peaks (besonders der bei der kleinsten Temperatur) sehr breit, was auf nicht einheitlich definierte Spezies mit leicht unterschiedlicher Umgebung hindeutet und zu der amorphen Struktur der vorliegenden Mischoxide passt. Für die Aktivierung der den Peaks bei 430 und 460 °C entsprechenden Sauerstoffspezies ist eine höhere Energie erforderlich als für die bei 300 °C aktiven Zentren. Außerdem muss bei diesen Temperaturen die Adsorption des Acroleins so stark sein, dass das Substrat lang genug an der Oberfläche verweilt, um von den weniger aktiven Spezies oxidiert zu werden. Folgende Möglichkeiten kommen in Frage, den Einfluss von Wasser in der TPR zu erklären:

1. Wasser ist in der Lage eines oder mehrere der unterscheidbaren Zentren zu reoxidieren, so dass hier auch ohne Gasphasensauerstoff Acrylsäure gebildet werden kann.
2. Wasser verdrängt eine fest gebundene Acrylatspezies von der Oberfläche, die sonst zu den Totaloxidationsprodukten umgesetzt wird.
3. Wasser bildet zusätzliche Adsorptionsplätze an der Oberfläche.

Punkt 1 konnte durch Referenzmessungen ausgeschlossen werden: Wird ein mit Acrolein reduzierter Katalysator mit Wasser behandelt, zeigt er in einer nachfolgenden TPR keine Acrylsäurebildung, genau wie ein mit Inertgas behandelter Katalysator. Nur ein mit Sauerstoff behandelter Katalysator führt in der folgenden TPR wieder zu Acrylsäurebildung (vgl. Abb. 11-3, Anhang). Demnach ist Wasser nicht in der Lage den Katalysator zu reoxidieren.

Zu Punkt 2: Saleh-Alhamed und Grabowski unterscheiden vier Intermediate auf der Katalysatoroberfläche von Sb/Sn/V [Sal1996] bzw. CoMoO₄/MgO [Gra1979]. Acrolein wird an der Oberfläche auf zwei Arten adsorbiert: durch Wechselwirkung der π -Bindung (I) oder durch Wechselwirkung des Carbonylsauerstoffs (II). Beide Adsorbate können durch nukleophilen Angriff des nächsten Gittersauerstoffs am Carbonylkohlenstoff oxidiert werden. Hierbei entsteht in einer konzertierten Reaktion aus dem Komplex I ein

Acrylsäurevorläufer (III), der nur über ein Sauerstoffatom gebunden ist und leicht desorbieren kann. Aus dem Komplex II bildet sich ein anionischer Acrylatkomplex (IV), der so fest gebunden ist, dass er nicht desorbiert sondern decarboxyliert und zu den Totaloxidaionsprodukten führt. Nach Interpretation von Saleh-Alhamed et al. führt Wasser zur Verdrängung des Komplexes IV von der Oberfläche, wodurch einerseits mehr Adsorptionsplätze zur Bildung des locker gebundenen Acrylsäurevorläufers (III) zur Verfügung stehen und andererseits die Totaloxidation des Acrylatkomplexes zurückgedrängt wird. Die Abb. 3-6 in Kapitel 3.3 zeigt die diskutierten Oberflächenintermediate. Versucht man diese Modellvorstellung mit den vorliegenden TPR-Ergebnissen in Einklang zu bringen, könnte der erste breite Acrylsäurebildungspeak mit einem Maximum bei 300 bzw. 350 °C der Acrylsäurebildung aus dem locker gebundenen Acrylsäurevorläufer III entsprechen. Die Bildung der Acrylsäure bei höheren Temperaturen, die in Gegenwart von Wasser deutlich ausgeprägter ist, könnte der Bildung aus dem Acrylatkomplex IV entsprechen. Insgesamt können in der vorliegenden TPR aber sogar drei verschiedene Adsorbate unterschieden werden.

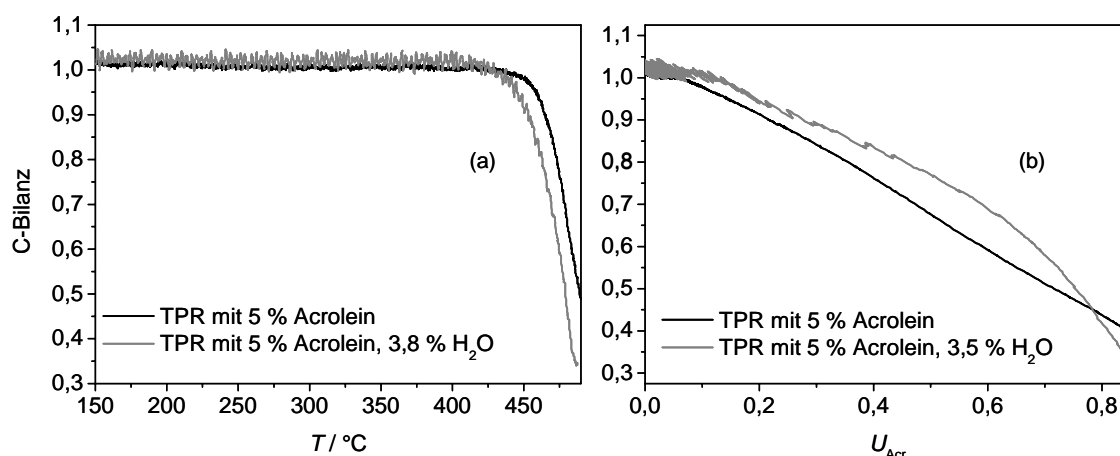


Abb. 6-13: TPR mit 5 % (L L⁻¹) Acr (schwarz) und 5 % (L L⁻¹) Acr, 3,8 % (L L⁻¹) H₂O (grau). Kohlenstoffwiederfindung in Abhängigkeit von der Temperatur (a) und vom Acroleinumsatz (b). Oberhalb 430 °C beginnt der Katalysator zu verkoken.

Die Kohlenstoffwiederfindung nimmt bei beiden Feedzusammensetzungen (mit und ohne Wasser) während der TPR oberhalb von 430 °C stark ab. Die fallende C-Bilanz kann auf Verkokung oder die Bildung von Komponenten zurückgeführt werden, die von der

Messmatrix des Massenspektrometers nicht erfasst werden.⁸ Die Abnahme der C-Bilanz setzt in Gegenwart von Wasser bei niedrigeren Temperaturen ein, was wiederum darauf hindeutet, dass Wasser zur Ausbildung von Adsorptionsplätzen für Acrolein führt (Abb. 6-13(a)). Aufgetragen gegen den Umsatz zeigt sich eine bessere Kohlenstoffwiederfindung für die Messungen mit Wasser. Dieses Ergebnis stützt die in der Literatur wiederholt diskutierte These, dass Wasser die Verkokung vermindert [Arp2007, Yu1991]. Um dieser Frage weiter nachzugehen, wurden TPReduktionen mit Acrylsäure durchgeführt. Die Ergebnisse werden in Abschnitt 6.2.2 vorgestellt. Insgesamt zeigt die TPR, dass der positive Einfluss von Wasser nicht allein durch eine beschleunigte Reoxidation des Katalysators bewirkt wird, denn auch in Abwesenheit von Sauerstoff wird in Gegenwart von Wasser mehr Acrylsäure gebildet.

Temperaturprogrammierte Oxidation

Nach den oben beschriebenen temperaturprogrammierten Reduktionen wurden temperaturprogrammierte Oxidationen durchgeführt. Folgende Experimente werden gegenübergestellt:

- a) eine TPO mit 10 % (L L^{-1}) O_2 nach TPR mit 5 % (L L^{-1}) Acr,
- b) eine TPO mit 10 % (L L^{-1}) O_2 nach TPR mit 5 % (L L^{-1}) Acr und 3,8 % (L L^{-1}) Wasser,
- b) eine TPO mit 10 % (L L^{-1}) O_2 und 3,8 % (L L^{-1}) Wasser mit TPR mit 5 % (L L^{-1}) Acr.

Verglichen werden auch hier die Lage und Ausprägung der Eduktverbrauchs- und Produktbildungspeaks.

Abb. 6-14 zeigt die TPR mit Acrolein in Gegenwart und Abwesenheit von Wasser sowie die nachfolgende TPO mit 10 % (L L^{-1}) Sauerstoff. Die TPR zeigt wie bereits im vorangegangenen Abschnitt 6.1.2 die gesteigerte Acrylsäureproduktion in Gegenwart von Wasser, wobei die Totaloxidation nicht beschleunigt wird. Die Sauerstoffverbrauchspeaks der nachfolgenden Reoxidation unterscheiden sich nicht wesentlich in ihrer Lage, die

⁸ Die Messmatrix, mit der die TPReduktion und die TPOxidation verfolgt wurden, enthält alle diejenigen Komponenten, die während der TPReaktion entstehen.

leichte Verschiebung des Peaks in Gegenwart von Wasser zu höheren Temperaturen entspricht der gleichzeitigen Bildung von CO_2 .

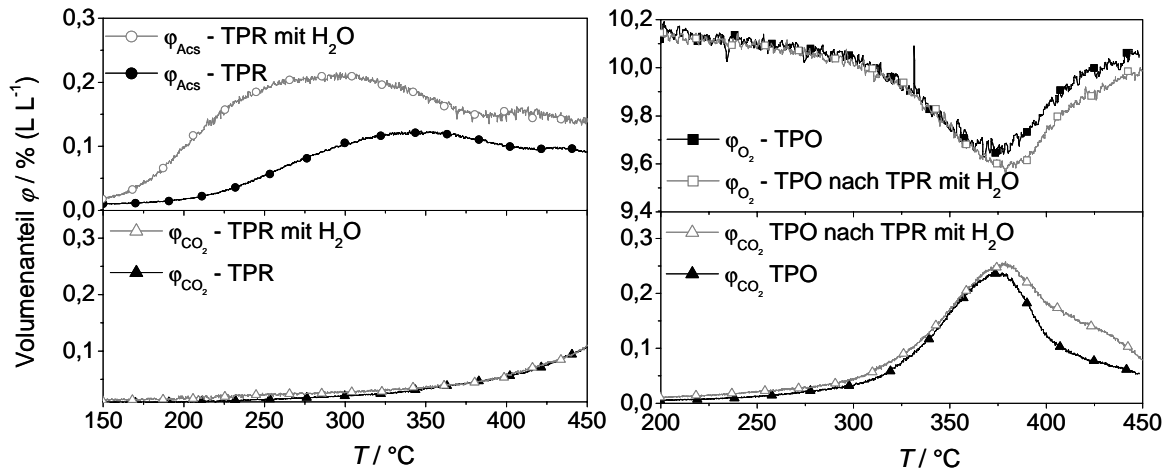


Abb. 6-14: TPR/TPO-Zyklen. **Links:** Volumenanteil Acs und CO_2 in Abhängigkeit von der Temperatur während der TPR mit den Zusammensetzungen 5 % (L L^{-1}) Acr (TPR) und 5 % (L L^{-1}) Acr, 3,8 % (L L^{-1}) H_2O (TPR mit H_2O). **Rechts:** Volumenanteile O_2 und CO_2 in Abhängigkeit von der Temperatur der nachfolgenden TPO. Einwaage: 50 mg, $\beta = 10 \text{ K min}^{-1}$.

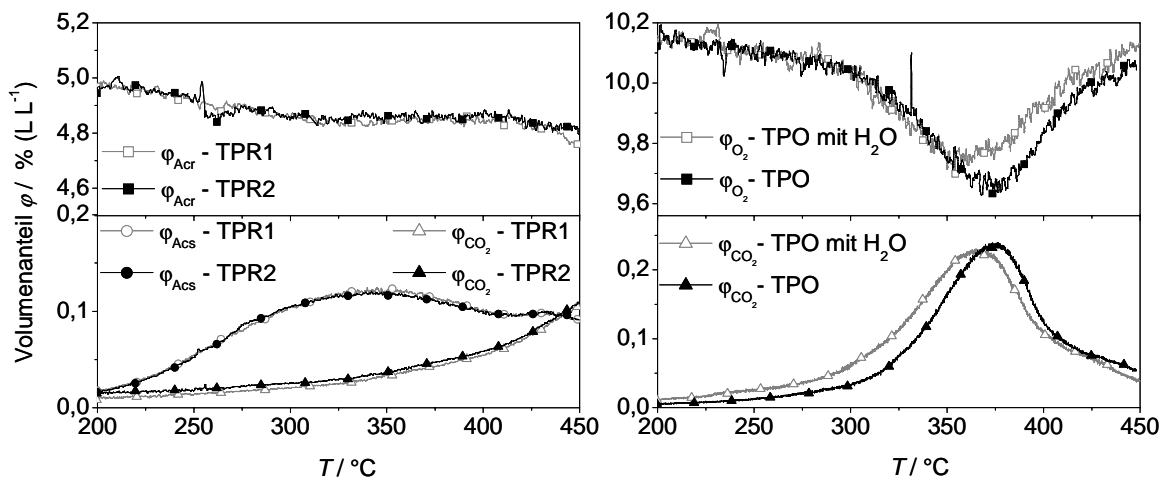


Abb. 6-15: TPR/TPO-Zyklen. **Links:** Volumenanteile Acr, Acs, CO_2 in Abhängigkeit von der Temperatur während der TPR mit den Zusammensetzungen 5 % (L L^{-1}) Acr (TPR1 vor TPO mit H_2O , TPR2 vor TPO). **Rechts:** Volumenanteile O_2 und CO_2 in Abhängigkeit von der Temperatur der nachfolgenden TPO. Einwaage: 50 mg, $\beta = 10 \text{ K min}^{-1}$.

Die während der TPO abgebrannte CO_2 -Menge ist ein Maß für die Verkokung des Katalysators bei der vorangegangenen TPR. In der TPO nach Reduktion mit Acrolein und Wasser entsteht nur wenig mehr CO_2 als in der TPO nach Reduktion nur mit Acrolein,

obwohl bei der Reduktion in Gegenwart von Wasser wesentlich mehr Acrolein umgesetzt wird.

Tab. 6-1: Gebildete und verbrauchte Stoffmengen während TPR und TPO aus der integralen Auswertung der Volumenanteile. $\Delta n(C)$ ist die Differenz zwischen verbrauchtem Acrolein und gebildeten Produkten umgerechnet auf die Stoffmenge an enthaltenem Kohlenstoff.

	TPR1	TPR2	TPR mit Wasser
$n(\text{Acr}_{\text{umgesetzt}}) / \text{mmol}$	7,3	6,1	10,7
$n(\text{Acs}) / \text{mmol}$	3,8	3,6	7,5
$n(\text{CO}+\text{CO}_2) / \text{mmol}$	3,1	2,9	4,0
$\Delta n(C) / \text{mmol}$	7,5	4,7	5,5
	TPO	TPO mit Wasser	TPO ohne Wasser
$n(\text{CO}+\text{CO}_2) / \text{mmol}$	4,0	4,7	5,1

Tab. 6-1 fasst die Ergebnisse der integralen Auswertung der Produktbildungspeaks zusammen. Bei der TPR mit Wasser entsteht deutlich mehr Acrylsäure als bei der TPR ohne Wasser. Die Differenz zwischen verbrauchtem Acrolein und gebildeten Produkten umgerechnet auf die Stoffmenge an enthaltenem Kohlenstoff ($\Delta n(C)$) gilt als Maß für die Verkokung. In der TPR mit Wasser wurde deutlich mehr Acrolein umgesetzt und wesentlich mehr Acrylsäure gebildet. Die Differenz an Kohlenstoff ist dabei im Vergleich zu den TPRs ohne Wasser niedriger im Verhältnis zum umgesetzten Acrolein. Sowohl bei der TPO mit Wasser als auch der TPO nach der TPR mit Wasser wird etwa die während der TPR auf dem Katalysator abgeschiedene Kohlenstoffmenge in Form von CO und CO₂ wieder abgebrannt. Für die erste Sequenz TPR-TPO jeweils ohne Wasser werden nur etwa 60 % der Verkokung wieder abgebrannt.

Während in Gegenwart von Wasser 20 % des umgesetzten Acroleins den Katalysator verkoken, führen bei der TPR ohne Wasser 26-32 % des umgesetzten Acroleins zur Bildung eines Cokelayers. Dies deckt sich mit dem oben diskutierten Ergebnis (Abb. 6-13), dass Wasser bei gleichem Acroleinumsatz die Verkokung vermindert.

Abb. 6-15 zeigt den Einfluss von Wasser auf die Reoxidation des Katalysators. Bei der TPO mit Wasser liegen die Maxima des Sauerstoffverbrauchspeaks und des CO₂-

Bildungspeaks etwa 25 °C niedriger als in Abwesenheit von Wasser. Die Regeneration des Katalysators durch den Abbrand von Koksablagerungen setzt in Gegenwart von Wasser bei niedrigeren Temperaturen ein. Dass dieser Unterschied nicht auf Abweichungen in der vorangegangenen Reduktion mit Acrolein zurückzuführen ist, zeigt Abb. 6-15: Die Vorbehandlung für die TPO (TPR1 mit 5 % (L L⁻¹) Acr) und die Vorbehandlung für die TPO mit Wasser (TPR2 ebenfalls mit 5 % (L L⁻¹) Acr) weisen identische Konzentrationsverläufe auf. Eine Aufschlüsselung des Sauerstoffverbrauchpeaks in Koksabbrand und Reoxidation des Katalysators, so dass eine gesicherte Aussage über eine möglicherweise beschleunigte Reoxidation des Katalysators getroffen werden kann, ist leider nicht möglich.⁹

6.2.2 Acrylsäure als Reduktionsmittel

Um der Frage nach der Verkokung des Katalysators und dem Einfluss von Wasser auf die unerwünschte Folgeoxidation von Acrylsäure weiter nachzugehen, wurden analog den in Abschnitt 6.2.1 beschriebenen Reduktions- und Oxidationssequenzen mit Acrolein Reduktionen mit Acrylsäure und nachfolgende Reoxidationen durchgeführt. Im Gegensatz zu den TPR-Reaktionsmessungen, in denen kein signifikanter Einfluss von Wasser gefunden werden konnte (vgl. Abschnitt 6.1.5), macht sich in der TPR mit Acrylsäure ein Einfluss auf die Verkokung des Katalysators bemerkbar.

Abb. 6-16 (links) zeigt die Konzentration von Acrylsäure und CO₂ während der TPR mit Acrylsäure und der TPR mit Acrylsäure und Wasser. Die Unterschiede im Konzentrationsverlauf sind gering. In der nachfolgenden Reoxidation (Abb. 6-16 (rechts)) wird aber offensichtlich, dass die Gegenwart von Wasser während der TPR zu einer geringeren Verkokung des Katalysators führt. Der CO₂-Abbrand nach der TPR ohne Wasser ist wesentlich höher. Dementsprechend wird mehr Sauerstoff zur Regeneration des Katalysators verbraucht.

⁹ Es konnte kein Sauerstoffverbrauchsspeak separiert werden, der ausschließlich für die Reoxidation des Katalysators steht. Bei einem solchen Peak dürfte gleichzeitig kein anderes Produkt (z. B. CO₂) gebildet werden.

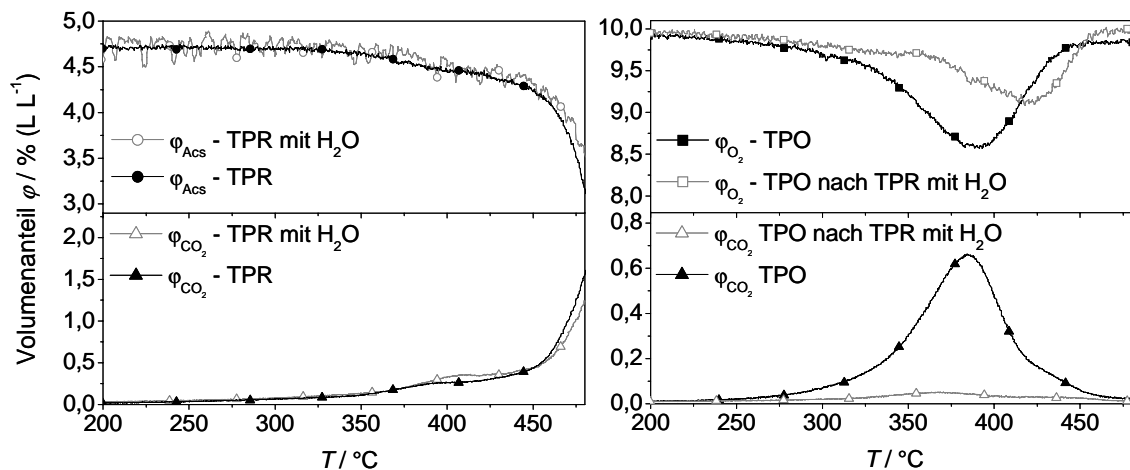


Abb. 6-16: TPR mit Acrylsäure und nachfolgende TPO. **Links:** Volumenanteil AcS und CO₂ in Abhängigkeit von der Temperatur während der TPR mit den Zusammensetzungen 5 % (L L⁻¹) AcS (TPR) und 5 % (L L⁻¹) AcS, 3,8 % (L L⁻¹) H₂O (TPR mit H₂O). **Rechts:** Volumenanteile O₂ und CO₂ in Abhängigkeit von der Temperatur der nachfolgenden TPO. Einwaage: 50 mg, $\beta = 10 \text{ K min}^{-1}$.

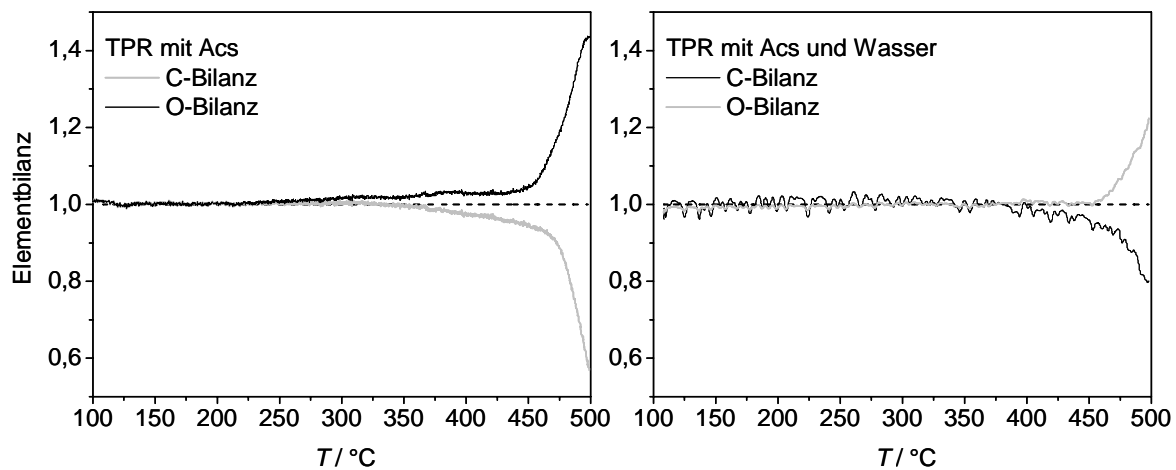


Abb. 6-17: Elementbilanzen für Kohlenstoff und Sauerstoff während der TPR mit Acrylsäure (**links**) und der TPR mit Acrylsäure und Wasser (**rechts**). Die stark abnehmende C-Bilanz zeigt die Verkokung des Katalysators an).

Abb. 6-17 zeigt vergleichend die Elementbilanzen der TPR-Zyklen mit der Feedzusammensetzung 5 % (L L⁻¹) AcS bzw. 5 % (L L⁻¹) AcS und 3,8 % (L L⁻¹) H₂O. Auch hier bestätigt die stark abnehmende Kohlenstoffbilanz die Verkokung des Katalysators in der TPR ohne Wasser.

Auch für den mit Acrylsäure reduzierten Katalysator wurden die nachfolgenden TPOs in Abwesenheit von Wasser mit 10 % (L L⁻¹) O₂ und in Anwesenheit von Wasser mit 10 % (L L⁻¹) O₂ und 3,8 % (L L⁻¹) H₂O durchgeführt (Abb. 6-18). Wie bei den

Messungen, in denen der Katalysator mit Acrolein reduziert wurde, zeigt sich in Gegenwart von Wasser eine bei niedrigeren Temperaturen einsetzende Reoxidation bzw. Regeneration des Katalysators durch Koksabbbrand.

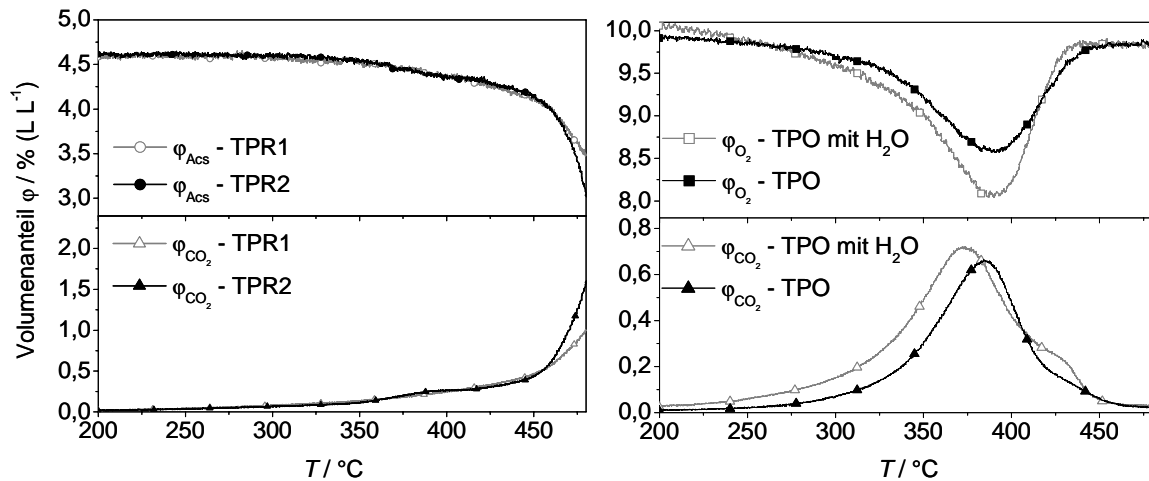


Abb. 6-18: TPR mit Acrylsäure und nachfolgende TPO. **Links:** Volumenanteile Acs und CO₂ in Abhängigkeit von der Temperatur während der TPR mit 5 % (L L⁻¹) Acs (TPR1 vor TPO mit H₂O, TPR2 vor TPO). **Rechts:** Volumenanteile O₂ und CO₂ in Abhängigkeit von der Temperatur der nachfolgenden TPO. Einwaage: 50 mg, $\beta = 10 \text{ K min}^{-1}$.

Fazit: Mit den temperaturprogrammierten Methoden konnte gezeigt werden, dass Wasser nicht nur den Umsatz, sondern auch die Selektivität steigert. Der Temperaturbereich, in dem der Wassereinfluss besonders stark ist, liegt unterhalb von 350 °C. Bereits eine geringe Wasserkonzentration im Feedgas bewirkt eine starke Verbesserung der Performance: schon mit 1-3 % (L L⁻¹) Wasser werden vergleichbare Umsätze bei 75 °C niedrigerer Temperatur erreicht, dabei wird die Selektivität um bis zu 10 % erhöht. Durch die getrennte Betrachtung von Reduktion und Reoxidation des Katalysators konnten Hinweise auf eine Verminderung von Verkokung besonders durch die Folgeoxidation von Acrylsäure gefunden werden. Unter Reaktionsbedingungen zeigt sich allerdings kein messbarer Unterschied bezüglich der Verkokung des Katalysators, weshalb die Verminderung der Verkokung als entscheidender Faktor für die Performancesteigerung durch Wasser zurückgestellt werden kann. Der höhere Umsatz an Acrolein und die vermehrte Bildung von Acrylsäure bei gleichbleibender Totaloxidation während der TPR zeigt, dass auch die beschleunigte Reoxidation nicht zur vollständigen Beschreibung des Einflusses von Wasser ausreicht.

Deutliche Hinweise existieren für eine verstärkte Adsorption von Acrolein in Gegenwart von Wasser. Die vorgestellten Messungen deuten auf mindestens zwei verschiedene Zentren hin, die an der Reaktion beteiligt sind. Die Bildung der Acrylsäure und die Folgeoxidation der Acrylsäure laufen offensichtlich an zwei verschiedenen Zentren ab. So wird weder die Acroleinoxidation durch Acrylsäure, noch die Acrylsäureoxidation durch Wasser beeinflusst. Das plötzliche Zuschalten von Wasser führt aber zur Desorption der Acrylsäure.

Die Isotopenaustauschexperimente im folgenden Kapitel sollen weitere detaillierte Informationen über den „Reaktionsweg“ von Wasser liefern.

6.3 Mechanistische Details zum Einfluss von Wasser - Isotopenexperimente

Mit Hilfe der TP-Experimente aus den vorangegangenen Kapiteln konnte der Einfluss von Wasser auf die Performance der Katalysatoren und auf die Teilschritte der Reduktion und Reoxidation charakterisiert werden. An welcher Stelle im Mechanismus Wasser eingreift und die drastische Umsatz- und Selektivitätssteigerung bewirkt, konnte bisher nicht eindeutig identifiziert werden. Um mechanistische Details zur Beteiligung von Wasser am Katalysezyklus zu erhalten, wurden Isotopenaustauschexperimente mit $^{18}\text{O}_2$ in Gegenwart und Abwesenheit von Wasser sowie mit H_2^{18}O und D_2O durchgeführt. Abb. 6-19 gibt eine Übersicht. Neben den zur Orientierung dienenden TPReaktionen mit H_2^{18}O und D_2O sowie einigen weiteren Referenzexperimenten wurde vor allem die transiente Isotopenaustauschtechnik SSITKA angewendet.

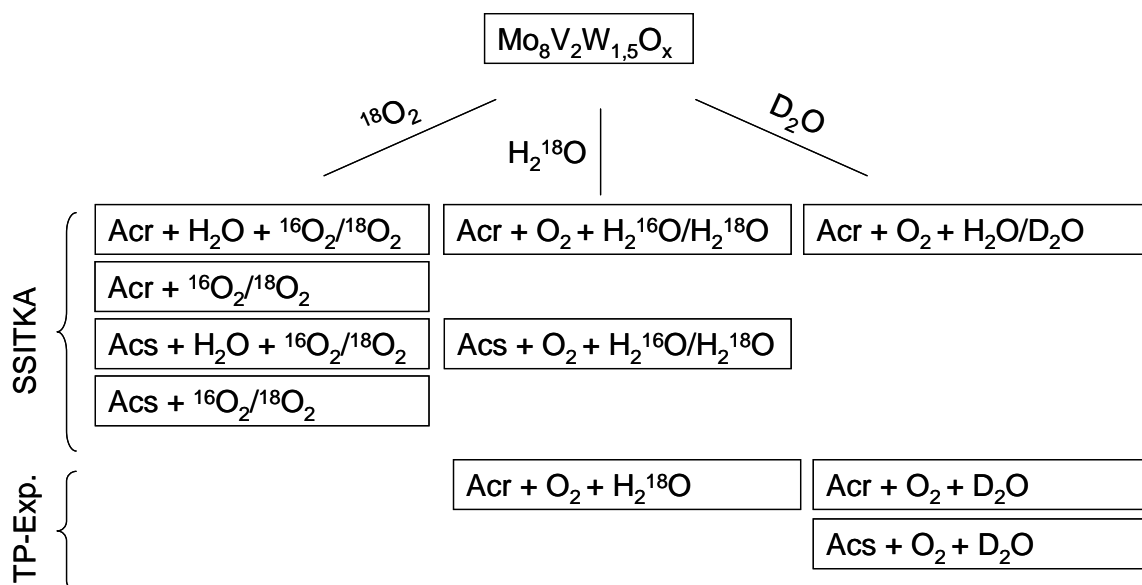


Abb. 6-19: Schematische Übersicht über die durchgeführten Isotopenexperimente.

Bei der Isotopenaustauschtechnik SSITKA wird im stationären Reaktionszustand eine Komponente im Feed sprunghaft gegen sein isoto­penmarkiertes Analogon getauscht. Die daraus zu gewinnenden Informationen wurden bereits in Kapitel 4.3 vorgestellt. Im Folgenden werden zunächst die mit den unterschiedlichen Isotopen erhaltenen Ergebnisse zur Acroleinoxidation präsentiert. Die verschiedenen Messreihen werden dann im

Abschnitt 6.3.3 miteinander verglichen. Abschließend werden die Ergebnisse zur Folgeoxidation der Acrylsäure vorgestellt (Abschnitt 6.3.5).

6.3.1 SSITKA mit $^{18}\text{O}_2$

Der sprunghafte Austausch von $^{16}\text{O}_2$ gegen $^{18}\text{O}_2$ in der Gasphase und die Beobachtung der Relaxationskurven der einzelnen Komponenten im Reaktionssystem Acrolein zu Acrylsäure wurde mit und ohne den Zusatz von Wasser im Feed bei jeweils fünf Temperaturen durchgeführt.

Hierfür wurde der Katalysator zunächst einer temperaturprogrammierten Vorbehandlung (60 min Voroxidation bei 400 °C unter 10 % (L L⁻¹) O₂, 2 mal TPReaktion mit 5 % (L L⁻¹) Acr, (3,8 % (L L⁻¹) H₂O), $\beta = 10 \text{ K min}^{-1}$ auf 480 °C mit anschließender Reoxidation bei 400 °C unter 10 % (L L⁻¹) O₂) unterzogen und dann 3 h stationär eingefahren.

Beim Vergleich der Messungen in Gegenwart und Abwesenheit von Wasser soll besonders auf folgende Punkte geachtet werden:

- Wie entwickelt sich der Markierungsgrad durch ^{18}O in den einzelnen Komponenten im Vergleich?
- Findet sich Sauerstoff aus dem Wasser in der Acrylsäure und/oder in anderen Komponenten wieder?
- Wie beeinflusst die Anwesenheit von Wasser die Relaxationszeiten der verschiedenen Spezies?
- Ist die Menge an Gittersauerstoff, der vom Katalysator bereitgestellt wird, abhängig von der Anwesenheit von Wasser in der Gasphase?

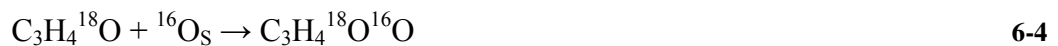
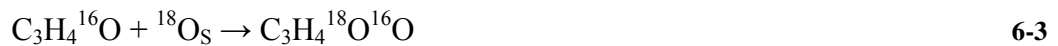
6.3.1.1 Konzentrationsprofile

Für die Acroleinoxidation ohne zusätzliches Wasser im Feed sind folgende Punkte aus Vorarbeiten für die $^{18}\text{O}_2$ -SSITKA bekannt [Kam2007a, Kam2007b, Ott2005]:

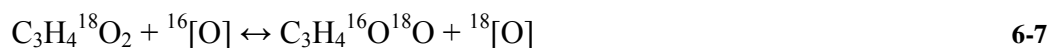
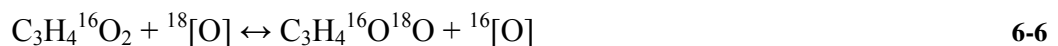
- Es entsteht isotopenmarkiertes Acrolein, d. h. Acrolein tauscht seinen Carbonylsauerstoff gegen Katalysatorsauerstoff aus.



- Acrylsäure und die Totaloxidaionsprodukte entstehen mit allen ihren möglichen Isotopomeren.



- Referenzexperimente mit den Produkten und Sauerstoff zeigen, dass in Abwesenheit von Acrolein nur Acrylsäure in der Lage ist mit dem Katalysator Sauerstoff zu tauschen. Die Totaloxidaionsprodukte CO , CO_2 und Wasser tauschen nicht.



In dieser Arbeit wurden Vergleichsmessungen für die Acroleinoxidation in Gegenwart und Abwesenheit von Wasser durchgeführt. Abb. 6-20 zeigt die Konzentrationsprofile für die SSITKA mit und ohne Wasser bei 315 °C. Wie bereits aus den TPReaktionen bekannt, führt der Zusatz von Wasser schon bei tieferen Temperaturen zu vergleichbaren Umsätzen. Die Konzentrationsprofile sind daher in Abb. 6-21 bei gleichem Acroleinumsatz ($U_{\text{Acr}} = 0,35$) aber unterschiedlichen Temperaturen (mit Wasser 270 °C, ohne Wasser 315 °C) abgebildet. Die Selektivität zu Acrylsäure bei 35 % Acroleinumsatz liegt in Gegenwart von Wasser bei 95 %, in Abwesenheit von Wasser bei 93 %.

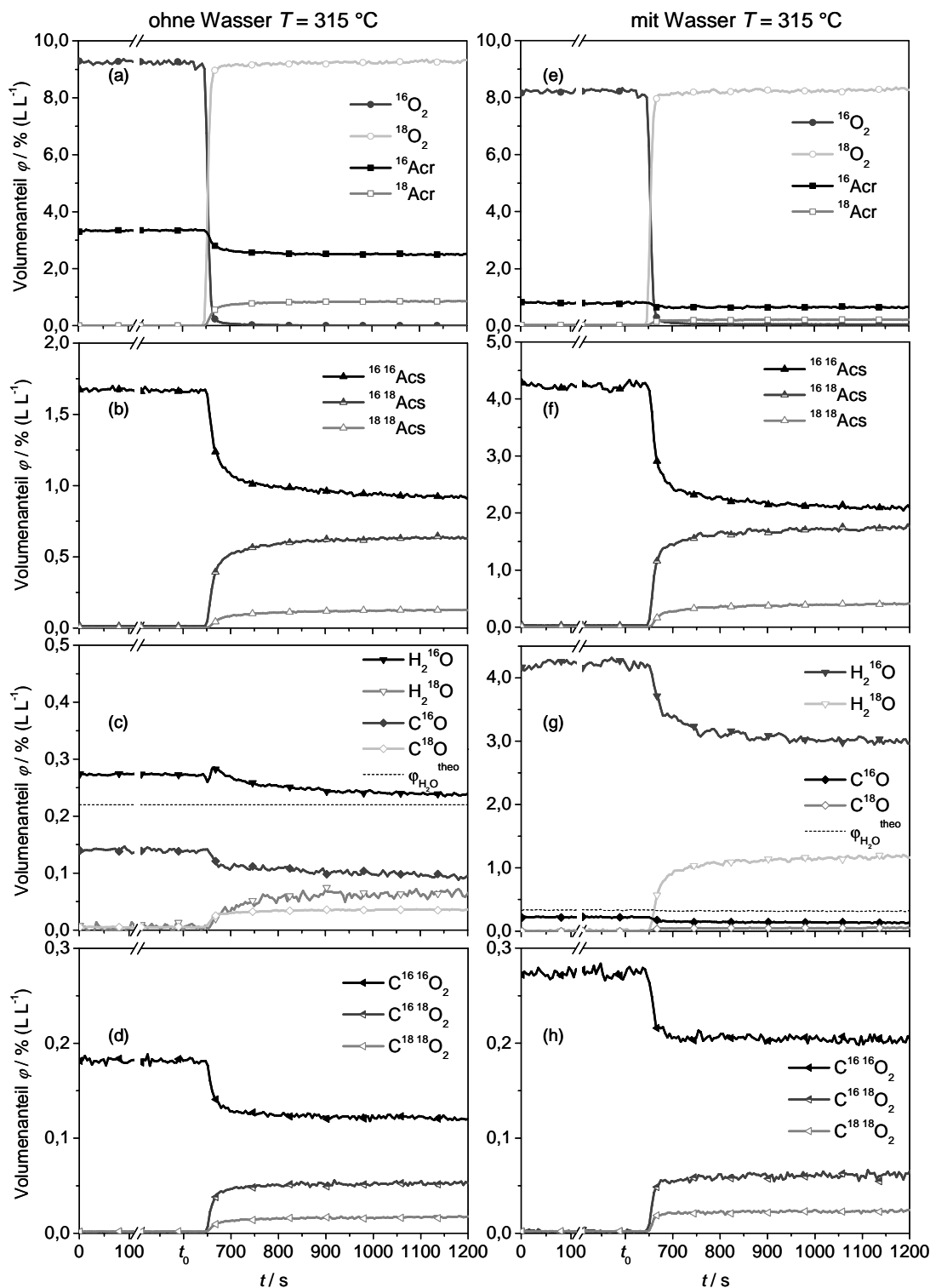


Abb. 6-20: SSITKA mit $^{18}\text{O}_2$. Konzentrationsverläufe von Acr, O_2 (a, e), Acs (b, f), H_2O und CO (c, g) sowie CO_2 (d, h) gegen die Zeit. Nach 600 s wurde $^{16}\text{O}_2$ sprunghaft gegen $^{18}\text{O}_2$ getauscht. $T = 315^\circ\text{C}$. Feed: Links: 5 % (L L^{-1}) Acr, 10 % (L L^{-1}) O_2 , Rechts: 5 % (L L^{-1}) Acr, 10 % (L L^{-1}) O_2 , 3,8 % (L L^{-1}) H_2O . $\phi_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{theo}}$ entspricht der aus CO und CO_2 berechneten Menge an H_2O , das aus der Totaloxidation entsteht.¹⁰

¹⁰ Die berechnete Wassermenge liegt im Versuch ohne Wasser im stationären Fall unterhalb der gemessenen Werte, weil über die Acroleinsättiger immer eine geringe Menge Wasser ($< 0,1 \text{ % (L L}^{-1}\text{)}$) mitdosiert wird.

Der Tausch des Carbonylsauerstoffs ist deutlich in Abb. 6-21 (a) zu erkennen. Abb. 6-21 (b)-(d) zeigt die Konzentrationsprofile der Oxidationsprodukte mit allen ihren Isotopomeren. Für die Messung mit Wasser (Abb. 6-21 (e)-(h)) zeigt sich ebenfalls der Sauerstofftausch der Carbonylgruppe, die Oxidationsprodukte entstehen wiederum mit allen Isotopomeren. Die Relaxationskurven zeigen aber bereits deutlich, dass in Anwesenheit von H_2^{16}O die unmarkierten Komponenten nach dem Austausch von $^{16}\text{O}_2$ gegen $^{18}\text{O}_2$ in der Gasphase weniger stark zurückgehen (vgl. z. B. für Acrylsäure die Abb. 6-21 (b) und (f)). Es befindet sich also mehr unmarkierter Sauerstoff in den Produkten, der wahrscheinlich aus dem zudosierten Wasser stammt. Die Isotopenverhältnisse aus der SSITKA bei verschiedenen Temperaturen werden im folgenden Abschnitt genauer diskutiert.

Die gestrichelte Linie in Abb. 6-21 (c) und (g) zeigt zusätzlich zu den gemessenen Konzentrationen den Wasseranteil an, der theoretisch durch die Totaloxidation entsteht. Der Wert wurde aus den Verbrennungsprodukten CO und CO_2 über die Reaktionsgleichungen berechnet.



Der Vergleich zeigt, dass unter Zusatz von Wasser mehr H_2^{18}O entsteht, als insgesamt an Wasser aus der Totaloxidation entstehen kann. Derselbe Sachverhalt ist in Abb. 6-22 für alle Messungen in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Die nach 10 min unter $^{18}\text{O}_2$ detektierte Menge an H_2^{18}O liegt deutlich über der Menge an Wasser, die durch die Totaloxidation gebildet wird. Mit steigender Temperatur nimmt der Anteil an markiertem Wasser zu.

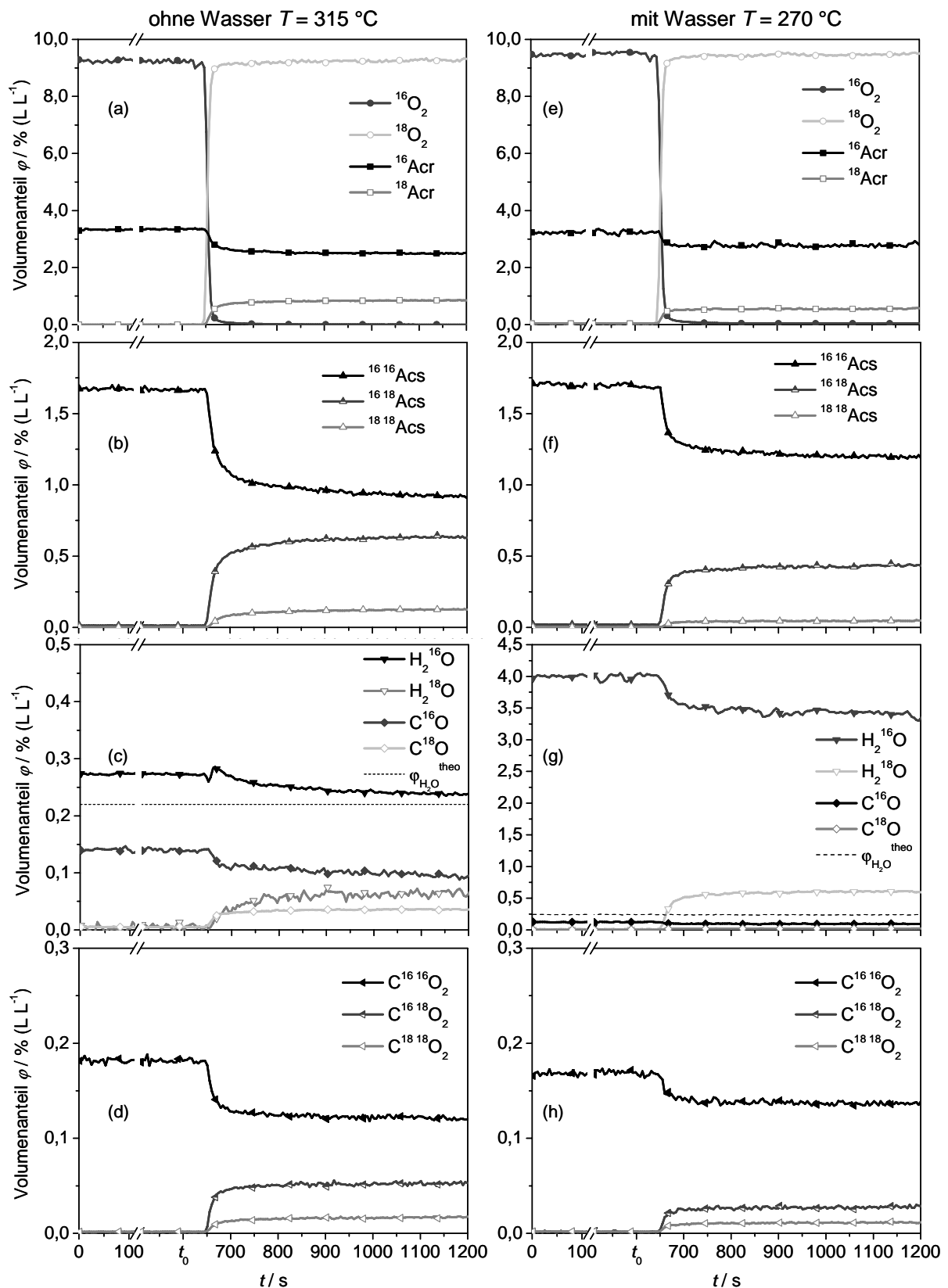


Abb. 6-21: SSITKA mit $^{18}\text{O}_2$. Konzentrationsverläufe von Acr, O_2 (a, e), Acs (b, f), H_2O und CO (c, g) sowie CO_2 (d, h) gegen die Zeit. Nach 600 s wurde $^{16}\text{O}_2$ sprunghaft gegen $^{18}\text{O}_2$ getauscht. Links: $T = 315\text{ °C}$, Feed: 5 % (L L^{-1}) Acr, 10 % (L L^{-1}) O_2 , Rechts: $T = 270\text{ °C}$, Feed: 5 % (L L^{-1}) Acr, 10 % (L L^{-1}) O_2 , 3,8 % (L L^{-1}) H_2O . $\phi_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{theo}}$ entspricht der aus CO und CO_2 berechneten Menge an H_2O , das aus der Totaloxidation entsteht¹⁰.

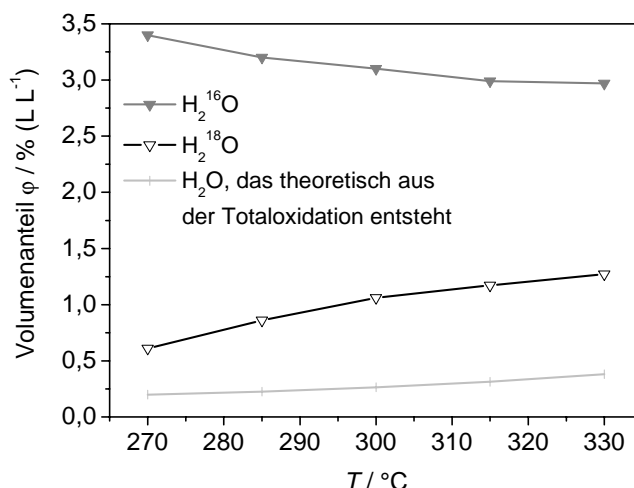


Abb. 6-22: Vergleich der Volumenanteile an H₂¹⁶O und H₂¹⁸O bei der SSITKA mit Wasser nach 10 min unter ¹⁸O₂ mit dem Volumenanteil an Wasser, der theoretisch aus der Totaloxidation entsteht.

Dass die unmarkierten Komponenten nach dem Sprung auf ¹⁸O₂ in Anwesenheit von Wasser weniger stark zurückgehen und mehr markiertes Wasser gebildet wird als aus der Totaloxidation entstehen kann, zeigt deutlich, dass Wasser seinen Sauerstoff gegen den Katalysatorsauerstoff tauscht und somit Sauerstoff, der ursprünglich aus dem zugesetzten Wasser stammt, in allen Komponenten des Reaktionssystems auftaucht.

6.3.1.2 Markierungsgrad

Das Verhältnis von markiertem zu insgesamt in der Komponente enthaltenem Sauerstoff nach 10 min unter ¹⁸O₂ wurde für alle Komponenten nach den Gleichungen 5-13 und 5-14 in Kapitel 5.4 bestimmt. Für Messungen ohne Wasser sind folgende Tatsachen bezüglich der Markierungsgrade bereits aus Vorarbeiten bekannt [Kam2007b]:

- Mit steigendem Umsatz bzw. steigender Temperatur wird der Markierungsgrad in allen Produkten größer, entsprechend dem steigenden ¹⁸O₂-Umsatz.
- Acrolein und die Produkte Acrylsäure, CO₂ und Wasser zeigen denselben Markierungsgrad, was einen Hinweis auf dasselbe Aktivzentrum darstellt.
- CO enthält stets einen höheren Anteil an ¹⁸O als die anderen Reaktionsteilnehmer, woraus geschlossen werden kann, dass an dessen Bildung die ¹⁶O-tragende Carbonylfunktion des Acroleins nicht beteiligt ist, CO also bevorzugt aus dem

Rest der Kette entsteht [Kam2007b]. Dafür, dass CO_2 aus der Carbonyl- bzw. Carboxylfunktion und CO bevorzugt aus dem Kettenrest gebildet wird, sprechen nicht nur die Isotopenverhältnisse, sondern auch das Verhältnis CO/CO_2 von 2:1, das bei hohen Temperaturen (ab 450 °C) in der TPReaktion gefunden wird.

Abb. 6-23 und Abb. 6-24 zeigen die Markierungsgrade aller Reaktionsteilnehmer aus den in dieser Arbeit durchgeführten Vergleichsmessungen mit und ohne Wasser. Für *alle* Reaktionsteilnehmer ist der Markierungsgrad bei vergleichbarem Acroleinumsatz in Gegenwart von Wasser (ungefüllte Symbole) zu den unmarkierten Spezies verschoben (siehe Abb. 6-24). Hier kommt nur H_2^{16}O als zusätzliche ^{16}O -Quelle in Frage.

Bei den Messungen ohne Wasser zeigt sich wie bei den während der Vorarbeiten [Kam2007b] an verschiedenen Mo/V/W-Mischoxiden durchgeführten Messungen, dass Acrolein, Acrylsäure, CO_2 und Wasser nahezu denselben Markierungsgrad aufweisen. Nur CO trägt mehr ^{18}O . Auch in den Messungen mit Wasserzusatz zeigen Acrolein, Acrylsäure und Wasser identische Isotopenverhältnisse. Die Totaloxidationsprodukte CO und CO_2 sind im Verhältnis aber stärker zu den unmarkierten Produkten verschoben. CO besitzt in Gegenwart von Wasser etwa dieselbe Isotopenverteilung wie Wasser, Acrolein und Acrylsäure. In Messungen ohne Wasser trägt es dagegen stets mehr ^{18}O als Wasser, Acrolein und Acrylsäure.

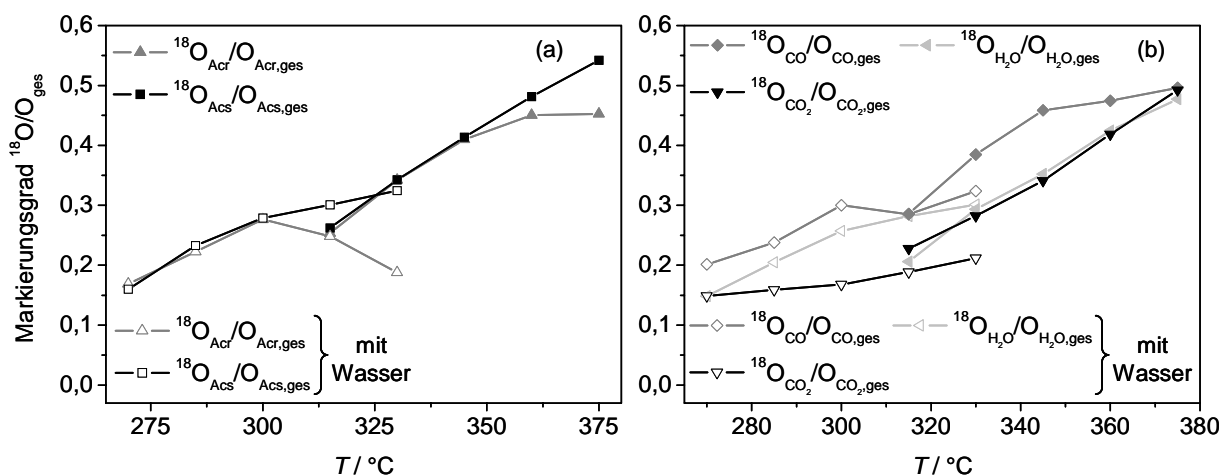


Abb. 6-23: Markierungsgrad von Acrolein und Acrylsäure (a) sowie den Totaloxidationsprodukten (b) nach 10 min unter $^{18}\text{O}_2$. Ungefüllte Symbole kennzeichnen die Werte der Messung in Gegenwart von Wasser, ausgefüllte Symbole die der Messungen ohne den Zusatz von Wasser. (Die Symbole kennzeichnen die Messpunkte, die Verbindungslinien dienen nur der besseren Visualisierung.)

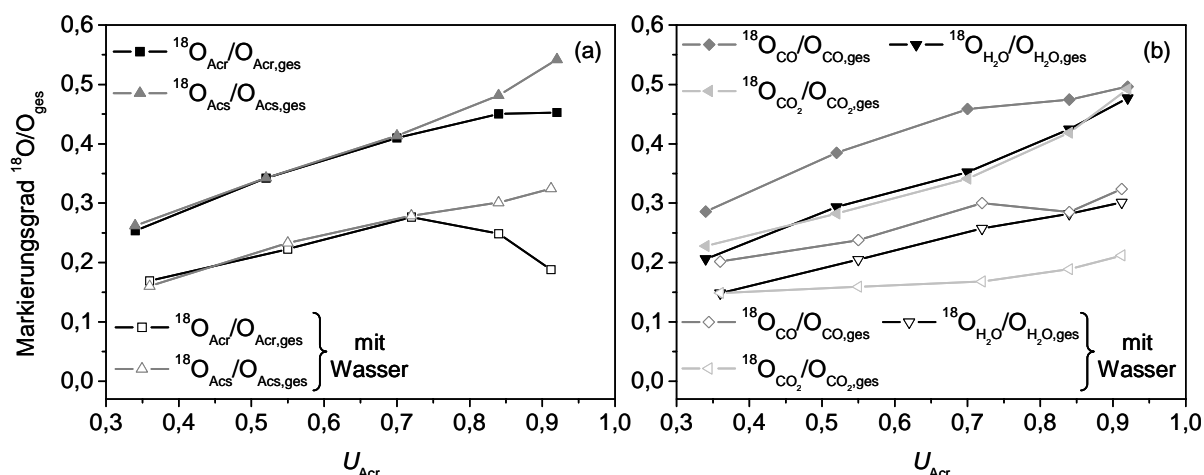


Abb. 6-24: Markierungsgrad von Acrolein und Acrylsäure (a) sowie den Totaloxidaionsprodukten (b) nach 10 min unter $^{18}\text{O}_2$. Ungefüllte Symbole kennzeichnen die Werte der Messung in Gegenwart von Wasser, ausgefüllte Symbole die der Messungen ohne den Zusatz von Wasser.

CO_2 zeigt in den Messungen mit Wasser einen deutlich geringeren Anteil an ^{18}O als die anderen Komponenten. Für Wasser, das zum Großteil als Edukt unmarkiert zudosiert wurde¹¹, wäre ein deutlicher Überschuss an ^{16}O zu erwarten. In gleichem Maße wie Acrolein tauscht es aber offensichtlich seinen Sauerstoff mit dem Festkörper aus. Die Tendenzen in der Isotopenverteilung konnten an zwei weiteren Katalysatoren mit den Zusammensetzungen $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ und $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1\text{O}_x$ bestätigt werden (siehe Anhang Abb. 11-5).

Aus den beobachteten Trends leitet sich die Frage ab: Warum sind die Isotopenverhältnisse in den Totaloxidaionsprodukten stärker zu den unmarkierten verschoben als die in Acrolein und Acrylsäure? Aus den TPO-Experimenten ist bekannt, dass mit Wasser Cokelayer unter Bildung von CO und CO_2 leichter abgebrannt werden. Hier könnten z. B. Gleichgewichte entsprechend der Kohlevergasung und -verbrennung sowie der Kohlenmonoxidkonvertierung¹² den vergleichsweise hohen ^{16}O Anteil in CO_2 in Gegenwart von Wasser erklären.

Ein weiterer möglicher Grund für die unterschiedlichen Isotopenverhältnisse in den Total- und Selektivoxidaionsprodukten sind unterschiedliche Aktivzentren für die Total- und Selektivoxidation. Auf die Existenz verschiedener Aktivzentren gibt es Hinweise aus den

¹¹ Ein Teil des detektierten Wassers entsteht durch die Totaloxidation .

¹² $\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ (Kohleverbrennung)

$\text{C} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO} + \text{H}_2$ (Kohlevergasung)

$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ (Konvertierung Kohlenmonoxid, Wassergasgleichgewicht) [Rie1990]

Sprungexperimenten mit Wasser und Acrylsäure (vgl. Abschnitte 6.1.4 und 6.1.6). Läuft die Totaloxidation (Folgeoxidation von Acrylsäure) an anderen Aktivzentren ab, stellen sich in den Totaloxidationsprodukten andere Isotopenverhältnisse als in der Acrylsäure ein. Findet die Totaloxidation langsamer statt als die Selektivoxidation, wird an diesen Stellen auch langsamer ^{18}O einbaut und die Isotopenverhältnisse liegen auf Seiten der unmarkierten Spezies. In Gegenwart von Wasser wird darüber hinaus die Totaloxidation im Verhältnis zur Selektivoxidation verlangsamt. Somit lässt sich eine stärkere Verschiebung der Totaloxidationsprodukte zu den unmarkierten Spezies in Gegenwart von Wasser ebenfalls erklären. Die Ergebnisse entsprechen auch der Vorstellung, dass CO_2 vorrangig durch Decarboxylierung entsteht (hier findet sich noch unmarkierter Sauerstoff aus dem Acrolein wieder) und CO durch Oxidation des Kettenrests.

6.3.1.3 Ausgebauter Sauerstoff

Das eingesetzte Mischoxid ist in der Lage, eine bemerkenswerte Menge an Festkörpersauerstoff für die Reaktion bereit zu stellen. Bis zu 25 % des insgesamt im Katalysator vorhandenen Sauerstoffs können in 10 min vom Bulk an die Oberfläche gebracht und für die Reaktion zur Verfügung gestellt werden. [End2007, Kam2007a, Kam2007b]

Für Messungen ohne Wasser sind bereits folgende Punkte bekannt:

- Mit steigender Temperatur bzw. steigendem Umsatz stellt der Katalysator mehr Sauerstoff innerhalb von 10 min für die Reaktion bereit.
- Die bereitgestellte Sauerstoffmenge ist abhängig von der Katalysatorzusammensetzung und korreliert mit der Aktivität, die die entsprechenden Katalysatoren in Performancetests zeigen.

Die Menge an unmarkiertem Sauerstoff, die in 10 min aus dem Katalysator ausgebaut wird (Bilanz über die in den Reaktor ein- und austretenden ^{16}O -Ströme, summiert über alle sauerstofftragenden Komponenten), wurde nach Gleichung 5-23 in Kapitel 5.4 für die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen mit und ohne Wasser berechnet.

In Abb. 6-25 (a) ist die vom Katalysator bereitgestellte Menge an Sauerstoff in Abhängigkeit von der Temperatur und in Abb. 6-25 (b) in Abhängigkeit vom Acroleinumsatz aufgetragen.

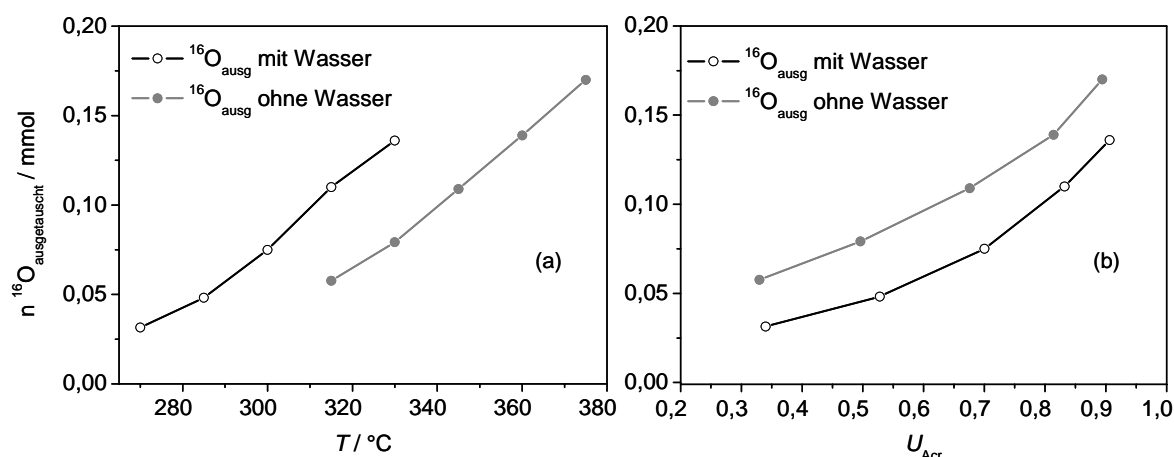


Abb. 6-25: Während der 10-minütigen Dosierung von $^{18}\text{O}_2$ mit dem Katalysator ausgetauschte Menge an unmarkiertem Sauerstoff $n(^{16}\text{O})$ in Abhängigkeit von der Temperatur (a) und in Abhängigkeit vom Acroleinumsatz (b). Ungefüllte Symbole kennzeichnen die Messungen in Gegenwart von Wasser, ausgefüllte Symbole die Werte der Messungen ohne die Zudosierung von Wasser.

Im Vergleich zeigen sich folgende Ergebnisse: Die bereitgestellte Sauerstoffmenge in Gegenwart von Wasser ist in Abhängigkeit von der Temperatur größer als in Abwesenheit von Wasser. Dieses Ergebnis entspricht der höheren Aktivität des Katalysators in Gegenwart von Wasser: bei vergleichbarer Temperatur wird mehr Acrolein umgesetzt und somit mehr Sauerstoff benötigt.

Dagegen wird bei gleichem Acroleinumsatz unter Zusatz von Wasser in 10 min weniger Sauerstoff aus dem Katalysatorbulk ausgetauscht, was wiederum die verbesserte Selektivität in Gegenwart von Wasser widerspiegelt: die Selektivoxidation benötigt eine geringere Menge Sauerstoff als die Totaloxidation. Die ausgebaute Sauerstoffmenge ist hierbei nicht als absolute Menge zu verstehen, die der Katalysator zur Verfügung stellen kann, sie ist bezogen auf ein Zeitintervall von 10 min. Bei länger andauernder Dosierung von $^{18}\text{O}_2$ kann weiterer unmarkierter, aus dem Katalysator stammender Sauerstoff detektiert werden. Wasser bewirkt also offensichtlich eine schnellere Umsetzung von Acrolein am Katalysator, die Menge an Sauerstoff die während der 10 min ausgetauscht wird, kann aber nicht belegen, ob Wasser zu mehr Aktivzentren oder zur schnelleren

Umsetzung von Acrolein an derselben Anzahl von Aktivzentren führt. Die Gegenwart von Wasser beeinflusst nicht direkt die Beteiligung von Bulksauerstoff an der Reaktion. Vielmehr zeigt der Vergleich, dass die Menge Sauerstoff, die vom Katalysatorbulk nachgeliefert wird, von der insgesamt für die Reaktion benötigten Sauerstoffmenge abhängt.

6.3.1.4 Relaxationszeit

Wie in Kapitel 5.4 hergeleitet, lässt sich prinzipiell aus den Relaxationskurven der SSITKA die Verweilzeit einzelner Spezies am Katalysator bestimmen. Wiederholt sei hier darauf hingewiesen, dass durch den Tausch des Carbonylsauerstoffs von Acrolein und die Nachlieferung von unmarkiertem Sauerstoff aus dem Katalysatorbulk in diesem Fall keine reinen Oberflächenverweilzeiten erhalten werden können, da die Antwort eine Superposition der genannten Phänomene darstellt. Die Relaxationszeiten wurden dennoch nach dem in Kapitel 5.4, Gleichung 5-18 vorgestellten Verfahren bestimmt und sind in Abb. 6-26 vergleichend für die SSITKA mit und ohne Wasser dargestellt. Für Messungen ohne Wasser sind folgende Tatsachen bekannt:

- Mit steigender Temperatur steigen die Relaxationszeiten. Der Grund dafür ist, dass die oxidischen Vollkatalysatoren mit steigender Temperatur mehr unmarkierten Sauerstoff aus tieferen Schichten bereit stellen, was zu einer langsameren Abnahme der unmarkierten Komponenten führt. Bei der formalen Auswertung der Relaxationskurven kommt es durch die Beteiligung des Katalysatorbulks zu einer Überbewertung der Anzahl der Aktivzentren und zu einer Unterbewertung ihrer Reaktivität.
- Die Betrachtung der Relaxationskurven in den ersten Sekunden nach dem Sprung - hier ist die Überlagerung der Kurve durch die Bulk-beteiligung noch klein - zeigt ähnliche Verläufe für Acrolein und Acrylsäure, wobei eine schnelle Relaxation mit hoher Selektivität korreliert. Bei weniger selektiven Katalysatoren konnte ein besonders schneller Einbau von ^{18}O in CO_2 in den ersten Sekunden nach dem Tausch von Sauerstoff in der Gasphase beobachtet werden.

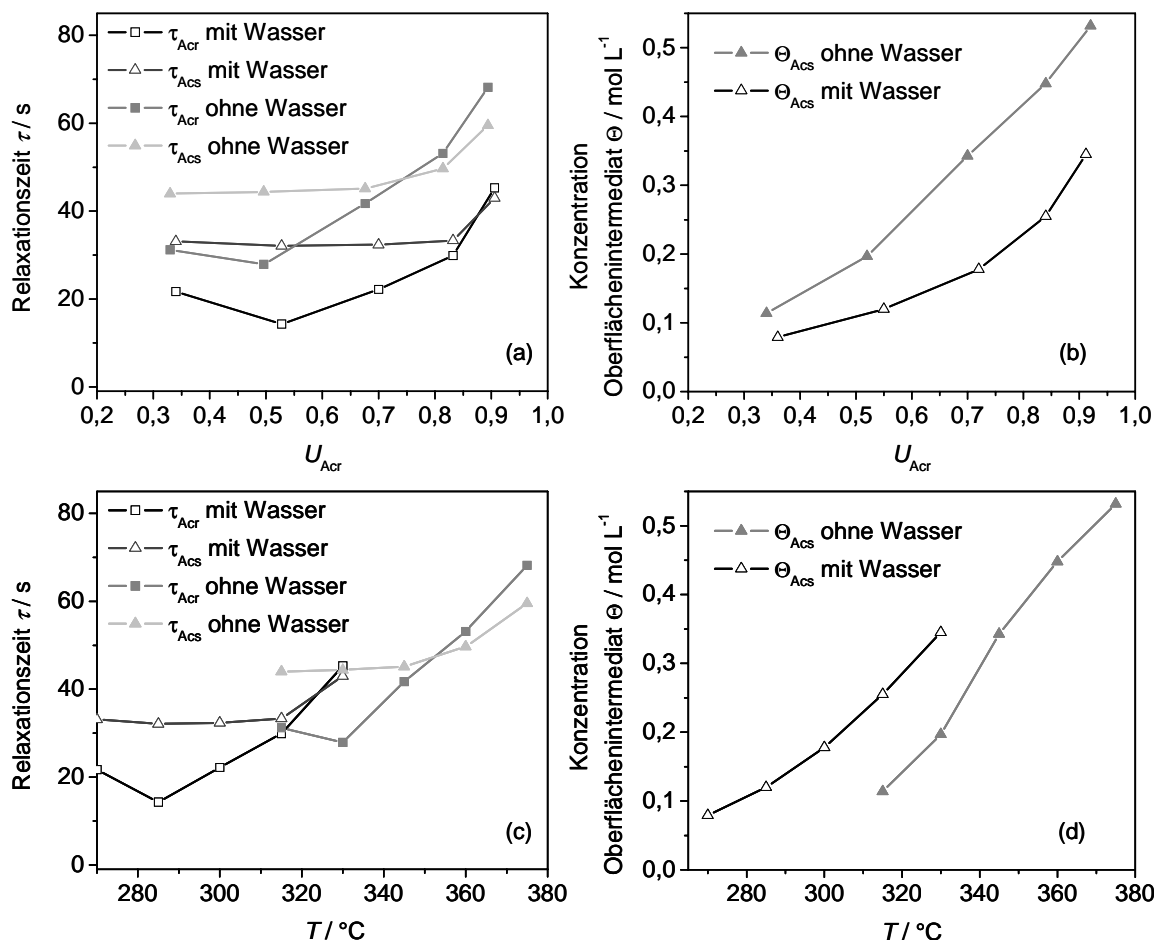


Abb. 6-26: Relaxationszeiten von Acrolein und Acrylsäure für die SSITKA mit und ohne Wasser in Abhängigkeit vom Umsatz (a) bzw. der Temperatur (b). Formale Konzentration von Oberflächenintermediaten in Abhängigkeit vom Acroleinumsatz (c) bzw. der Temperatur (d).¹³

Im Vergleich der Experimente mit und ohne Wasser zeigen beide in dieser Arbeit durchgeführten Messreihen tendenziell den gleichen, mit steigendem Umsatz steigenden Verlauf der Relaxationszeiten für Acrolein und Acrylsäure (Abb. 6-26 (a)). In Anwesenheit von Wasser verkürzen sich die Relaxationszeiten für Acrolein und Acrylsäure aber deutlich, betrachtet man die Werte bei vergleichbarem Umsatz. Im Idealfall würde dies eine kürzere Verweilzeit der Vorläufer auf der Oberfläche bedeuten z. B. durch eine beschleunigte Desorption. Durch Integration der normierten Produktbildungsgeschwindigkeiten ist auch die Bestimmung der Konzentration von Oberflächenintermediaten aus der SSITKA möglich (vgl. Kapitel 5.4, Gleichung 5-19). Aber auch hier gilt wie für die Verweilzeit die Verfälschung der Werte durch den

¹³ Die Konzentration ist bezogen auf das Leerraumvolumen des Katalysators. Das Leerraumvolumen wird auch in der Modellierung (siehe Abschnitt 8.1.1) als Bezugsgröße verwendet.

Sauerstofftausch von Acrolein mit dem Katalysator und die Nachlieferung von unmarkiertem Sauerstoff aus dem Bulk. Die formale Konzentration von Acrylsäure auf der Katalysatoroberfläche ist in Abb. 6-26 (b) für die Messungen mit und ohne Wasser gegen den Acroleinumsatz aufgetragen. Es zeigt sich mit steigendem Umsatz eine steigende Bedeckung des Katalysators mit Acrylsäure. Die geringere Oberflächenbedeckungen in Gegenwart von Wasser bei gleichem Umsatz kann wieder durch die konkurrierende Adsorption mit Wasser erklärt werden. Die kürzere Verweilzeit und die niedrigere Oberflächenkonzentration von Acrylsäure spiegeln die bessere Selektivität bei gleichem Umsatz in Gegenwart von Wasser wider, da mit der Verweilzeit der Acrylsäure an der Oberfläche auch deren Folgeoxidation verbunden ist.

Im Falle der vorliegenden Mischoxide sind die Relaxationszeit und die Oberflächenbedeckung aber vor allem durch die Beteiligung von unmarkiertem Sauerstoff aus dem Bulk beeinflusst, die mit steigender Temperatur stärker wird. In den Messungen ohne Wasser wird ein vergleichbarer Umsatz erst bei ca. 45 °C höher Temperatur erreicht, hier wird mehr Sauerstoff aus dem Bulk bereitgestellt, die Relaxationszeiten sind länger.

In Abhängigkeit von der Temperatur ist die Oberflächenkonzentration für Acrylsäure in Gegenwart von Wasser deutlich höher (Abb. 6-26 (d)), was die gesteigerte Aktivität in Gegenwart von Wasser erklärt und ein Indiz für die verstärkte Adsorption von Acrolein in Gegenwart von Wasser ist. Bei gleicher Temperatur sind die Relaxationszeiten in den Messungen mit und ohne Wasser vergleichbar, was darauf hindeutet, dass in Gegenwart von Wasser dieselben Reaktionen mit denselben Geschwindigkeitskonstanten wie in Abwesenheit von Wasser ablaufen.

Noch einmal sei darauf hingewiesen, dass die Absolutwerte durch die Bulkbeteiligung und durch das zudosierte unmarkierte Acrolein verfälscht sind. Es handelt sich nur um einen qualitativen Vergleich der Tendenzen in Anwesenheit und Abwesenheit von Wasser, der dadurch gerechtfertigt ist, dass beide Systeme gleichermaßen der Verfälschung durch Bulk und Acrolein im Feed unterliegen. Letztlich kann deshalb erst eine mathematische Modellierung klären, ob der aktivitätssteigernde Einfluss aus einer Erhöhung der Anzahl an Selektivzentren, der Erhöhung der Anzahl von Adsorptionsplätzen für Acrolein (beides z. B. durch die Ausbildung von OH-Gruppen auf der Oberfläche) oder aus einer Verdrängung der Acrylsäure von der Oberfläche resultiert.

Fazit: Für die Untersuchung des Einflusses von Wasser mit Hilfe der $^{18}\text{O}_2$ SSITKA lässt sich Folgendes zusammenfassen und schlussfolgern: Sauerstoff aus dem Wasser wird sowohl in das Edukt Acrolein als auch in die Oxidationsprodukte eingebaut. Die Interpretation der formal berechneten Relaxationszeiten und Oberflächenkonzentrationen deutet darauf hin, dass Wasser durch Bildung neuer Aktivzentren bzw. Adsorptionsplätze die Aktivität steigert und durch konkurrierende Adsorption mit Acrylsäure die Selektivität erhöht. Die während der SSITKA in 10 min mit dem Katalysator ausgetauschte Sauerstoffmenge wird nicht direkt durch die Anwesenheit von Wasser beeinflusst sondern ist abhängig vom Sauerstoffumsatz. Die gezeigten Tendenzen in der Isotopenverteilung und den Relaxationszeiten konnten an zwei weiteren Katalysatoren mit den Zusammensetzungen $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{0,5}\text{O}_x$ und $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1\text{O}_x$ bestätigt werden (siehe Anhang Abb. 11-5 und Abb. 11-6).

6.3.2 Isotopenexperimente mit $H_2^{18}O$

Aus den $^{18}O_2$ -Messungen konnte bereits die direkte Beteiligung von Wasser am Reaktionsgeschehen abgeleitet werden. Um den Weg des Sauerstoffs aus dem Wasser genauer zu verfolgen, wurden Isotopenexperimente mit $H_2^{18}O$ durchgeführt.

In Kapitel 6.3.2.1 werden zunächst die Ergebnisse einer TPReaktion mit $H_2^{18}O$ vorgestellt. Die Resultate der SSITKA, bei der unter sonst konstanten Reaktionsbedingungen $H_2^{16}O$ sprunghaft gegen $H_2^{18}O$ ersetzt wurde, werden im Kapitel 6.3.2.2 diskutiert. Alle Messungen mit isotoopenmarkiertem Wasser wurden mit einer Konzentration von 7,5 % ($L L^{-1}$) Wasser durchgeführt.¹⁴

6.3.2.1 Konzentrationsprofile - TPReaktion

Zur Orientierung wurde zunächst eine TPReaktion mit $H_2^{18}O$ durchgeführt. Die Feedzusammensetzung betrug 5 % ($L L^{-1}$) Acr, 10 % ($L L^{-1}$) O_2 und 7,5 % ($L L^{-1}$) $H_2^{18}O$, die Heizrate $10 K min^{-1}$ auf $480 ^\circ C$. 50 mg des Katalysators wurden eingewogen und wie aus den bisherigen TPReaktionen bekannt zunächst eine Stunde oxidativ und mit einer Temperaturrampe unter Reaktionsgas mit nachfolgender Reoxidation vorbehandelt.

Abb. 6-27 zeigt die Konzentrationsprofile der Edukte (a) und Produkte (b) während der TPReaktion mit $H_2^{18}O$. Zwischen der Vorbehandlung und der TPReaktion wurde nur auf $150 ^\circ C$ abgekühlt, um die Dosierdauer des teuren isotoopenmarkierten Wassers zu verkürzen. Aus den bisherigen Messungen war bis $200 ^\circ C$ keine Reaktion zu erwarten. Auffälligstes Ergebnis ist, dass Wasser und Acrolein schon bei Temperaturen Sauerstoff austauschen, bei denen keine Oxidation des Acroleins abläuft. Zu Beginn der Temperaturrampe liegen deshalb nicht nur unmarkiertes Acrolein und markiertes Wasser vor, sondern auch ^{18}O -markiertes Acrolein und $H_2^{16}O$. Molekularer Sauerstoff tritt nur unmarkiert und somit wie dosiert auf. Wie bereits aus der $^{18}O_2$ -SSITKA durch die Isotopenverhältnisse (siehe Abschnitt 6.3.1.2) zu erwarten war, wird ^{18}O aus dem zudosierten Wasser in alle Produkte eingebaut. Der direkte Austausch von Sauerstoff

¹⁴ Für die Dosierung des isotoopenmarkierten Wassers wurde statt der bisher zur Flüssigkeitsdosierung verwendeten Gassättiger eine Spritzenpumpe implementiert. Die konstante und pulsationsfreie Förderung eines Flüssigkeitsstroms, der 3,8 % Wasser in der Gasphase entspricht, wie er für die vorangegangenen Messungen mit den Sättigern dosiert wurde, war nicht möglich. Mit 7,5 % Wasser in der Gasphase konnte aber eine konstante Flüssigkeitsförderung erreicht werden.

zwischen Wasser und Acrolein steht als erster Grund dafür fest. Zu Klären bleibt, ob dieser Effekt nur am Katalysator oder auch in der Gasphase auftritt, was mit weiteren Isotopenexperimenten (Leerrohrmessung, siehe Abb. 6-29) untersucht wurde.

Die Konzentrationsmaxima der unterschiedlich markierten Acrylsäurespezies liegen nicht bei derselben Temperatur. Die zweifach markierte Acrylsäure ^{1818}Acs entsteht absolut gesehen am wenigsten und erreicht ihr Maximum bei der niedrigsten Temperatur (325 °C). Die gemischtmarkierte Acrylsäure ^{1618}Acs wird bei niedrigen Temperaturen stärker als unmarkierte Acrylsäure gebildet, ihr Maximum erreicht sie aber bereits bei 350 °C, während die unmarkierte Acrylsäure ^{1616}Acs erst bei 375 °C ihr Maximum erreicht und integral gesehen am meisten produziert wird. Die Summe aller Acrylsäurespezies entspricht dem Verlauf der Acrylsäurekonzentration einer TPReaktion mit derselben Menge an H_2^{16}O im Feed. Somit wurde mit H_2^{18}O kein Isotopeneffekt festgestellt (vgl. Anhang Abb. 11-7).¹⁵

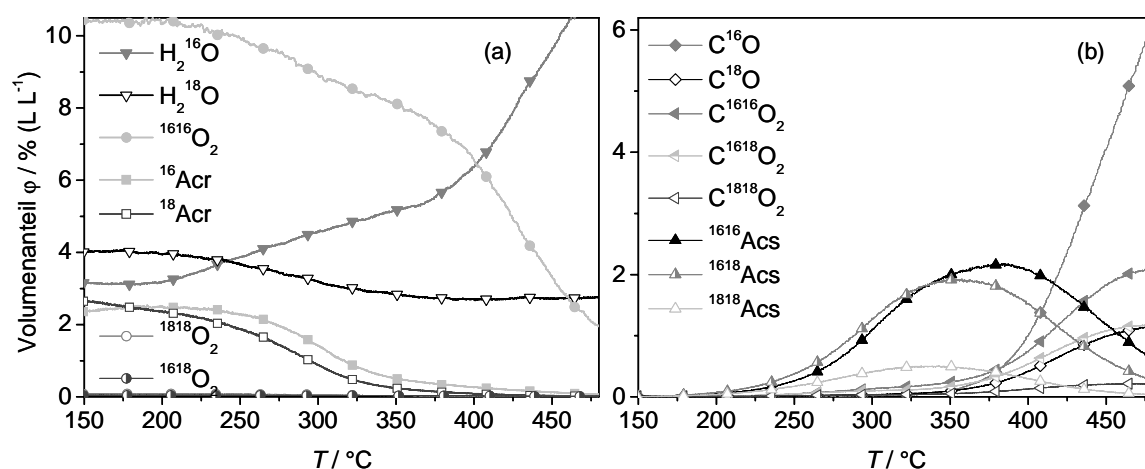


Abb. 6-27: Konzentrationsprofile der TPReaktion von **a)** den Edukten Acrolein, Sauerstoff und Wasser sowie von **b)** den Produkten Acrylsäure, CO_2 und CO . (Die Linien stellen die ca. 1600 gemessenen Punkte dar, die Symbole dienen der besseren Visualisierung.) Feed: 5 % (L L^{-1}) Acr, 10 % (L L^{-1}) O_2 , 7,5 % (L L^{-1}) H_2^{18}O , Heizrate $\beta = 10 \text{ K min}^{-1}$.

Aufgrund der Tatsache, dass der Tausch zwischen Acrolein und Wasser bereits bei Temperaturen weit unterhalb der Temperatur auftritt, bei der eine Oxidation von Acrolein zu beobachten ist, wurde der Temperaturbereich für die SSITKA mit H_2^{18}O im Gegensatz

¹⁵ Im Allgemeinen wird davon ausgegangen, dass ein Isotopeneffekt vernachlässigbar ist, wenn die Masse der Isotope $> 12 \text{ u}$ ist.

zu den Messungen mit $^{18}\text{O}_2$ auf 90 bis 360 °C ausgeweitet. Versuche unterhalb von 90 °C wurden nicht durchgeführt, um die Kondensation von Wasser in der Anlage zu vermeiden.

6.3.2.2 Konzentrationsprofile - SSITKA

Die SSITKA-Messungen mit H_2^{18}O ermöglichen es, ausschließlich den aus dem Wasser stammenden Sauerstoff zu verfolgen. Im stationären Zustand wurde bei 90, 120, 160, 200, 230, 255, 270, 285, 300, 315, 330, 345 und 360 °C H_2^{16}O sprunghaft gegen H_2^{18}O ausgetauscht, die Feedzusammensetzung betrug 5 % (L L^{-1}) Acr, 10 % (L L^{-1}) O_2 und 7,5 % (L L^{-1}) H_2O . Der Katalysator wurde zuvor wie üblich mit zwei TPReaktionszyklen eingefahren.

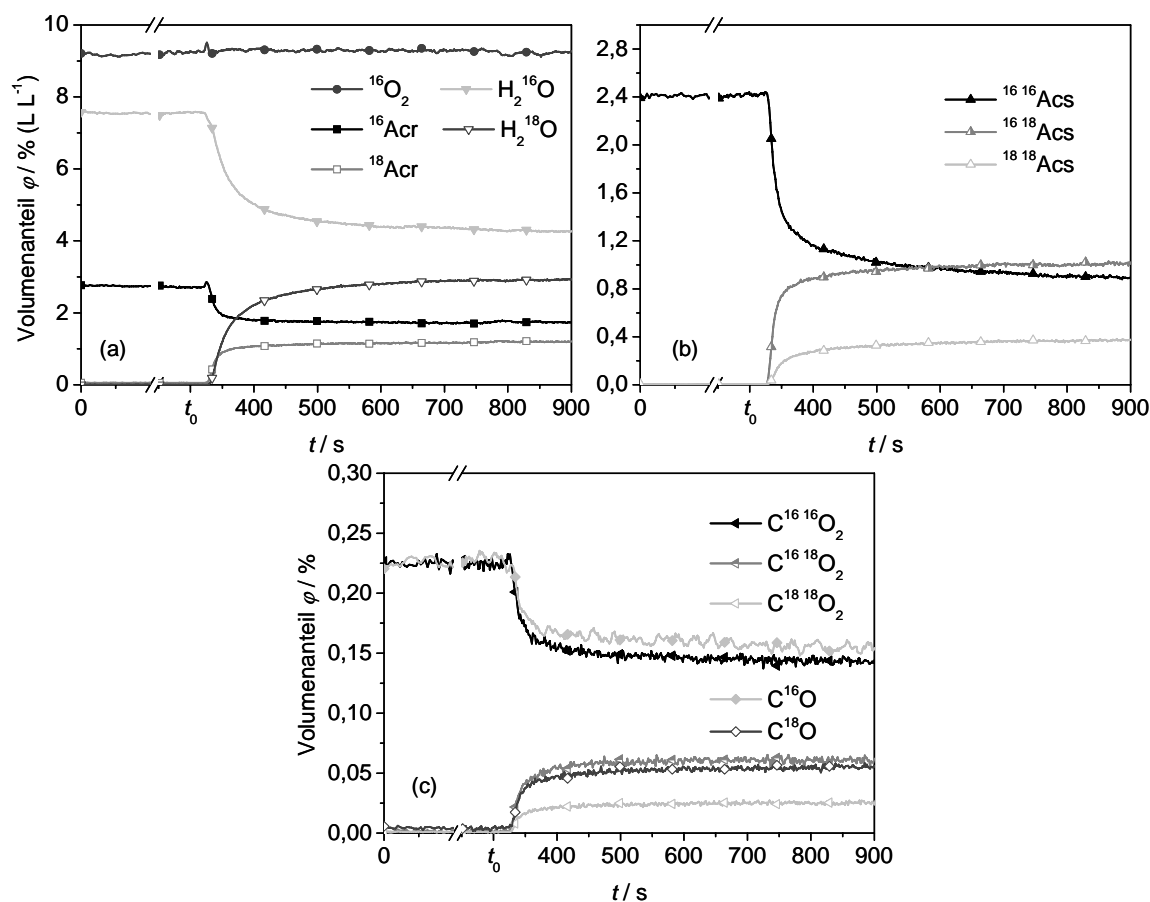


Abb. 6-28: Konzentrationsprofil der H_2^{18}O SSITKA bei 270 °C. Nach 300 s wurde H_2^{16}O sprunghaft gegen H_2^{18}O ausgetauscht. **a)** Konzentrationsprofile der Isotopomere von Acr, O_2 und H_2O . **b)** Konzentrationsprofile der Acrylsäurespezies. **c)** Konzentrationsprofile der verschiedenen Isotopomere der Totaloxidationsprodukte CO und CO_2 .

Besonderes Augenmerk soll bei der Auswertung auf den Markierungsgrad der verschiedenen Reaktionsteilnehmer in Abhängigkeit von der Temperatur gelegt werden.

Abb. 6-28 zeigt die Antwort auf den Sprung von H_2^{16}O auf H_2^{18}O im Feed beispielhaft bei 270 °C. Die Konzentration von Sauerstoff bleibt über den Sprung konstant, was die Stationarität des Experiments anzeigt. Isotopenmarkierter Gasphasensauerstoff wird nach dem Sprung nicht detektiert. Gemischtmarkierter Sauerstoff oder $^{1818}\text{O}_2$ ist aus dem Experiment auch nicht zu erwarten, da bei der $^{18}\text{O}_2$ -SSITKA kein gemischtmarkierter Sauerstoff gefunden wurde und auch aus der Relaxationszeit des Sauerstoffs, die der eines inerten Tracers entspricht, geschlussfolgert werden kann, dass unter den gewählten Versuchsbedingungen einmal auf der Oberfläche adsorbierter und dissoziierter Sauerstoff nicht wieder rekombiniert und desorbiert [Kam2007b].

Bereits das TPReaktionsexperiment hat gezeigt, dass Acrolein und Wasser Sauerstoff austauschen, nach dem Sprung entsteht ^{18}O -markiertes Acrolein. Als Folge dessen entstehen Acrylsäure und die Totaloxidationsprodukte mit allen möglichen Isotopomeren.

Wechselwirkung von Acrolein und Wasser

Um auszuschließen, dass Acrolein und Wasser auch in der Gasphase Sauerstoff zu tauschen vermögen, wie man es aus der Reaktion eines Aldehyds mit Wasser in der Flüssigphase kennt, wurde die SSITKA bei verschiedenen Temperaturen auch im Leerrohr durchgeführt. Abb. 6-29 (a) zeigt, dass Acrolein am Katalysator bereits bei 160 °C 40 % seines Sauerstoffs gegen Sauerstoff aus dem Wasser austauscht. Beim Referenzexperiment im Leerrohr (Abb. 6-29 (b)) entsteht kein isotopenmarkiertes Acrolein. Der Sauerstofftausch zwischen Acrolein und Wasser vollzieht sich nur am Katalysator. Eine Beteiligung des Gasphasensauerstoffs bei dieser Austauschreaktion konnte durch weitere Experimente bei 160 °C ausgeschlossen werden, bei der Dosierung von H_2^{18}O und $^{16}\text{O}_2$ ohne die Anwesenheit von Acrolein entsteht kein H_2^{16}O (vgl. Kapitel 11).¹⁶ Außerdem entsteht kein isotopenmarkierter Sauerstoff.

¹⁶ Tatsächlich wird beim Zuschalten von H_2^{18}O in Abwesenheit von Acrolein, aber auch in Abwesenheit von Sauerstoff zunächst ein H_2^{16}O Peak detektiert, der dann wieder abnimmt. Der unmarkierte Sauerstoff kommt aus dem Katalysator. Zur näheren Diskussion siehe Abschnitt *Dynamik des Festkörpersauerstoffs* und Abb. 6-36.

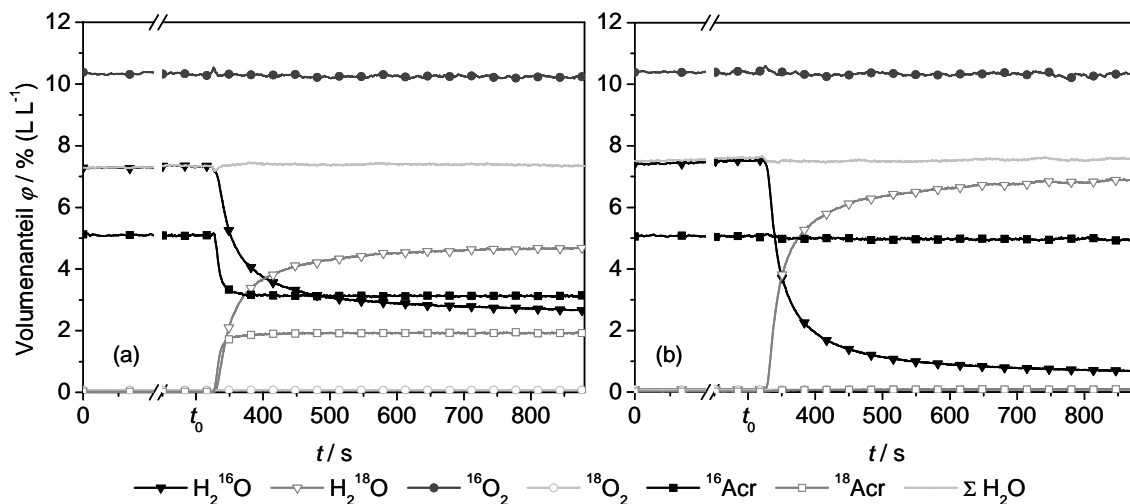


Abb. 6-29: Konzentrationsverläufe von O_2 , Acr und H_2O gegen die Zeit. Nach 300 s wurde H_2^{16}O sprunghaft gegen H_2^{18}O getauscht. **a)** Tausch am Katalysator $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{1,5}\text{O}_x$, **b)** Tausch im Leerrohr, Versuchsbedingungen jeweils $T = 160^\circ\text{C}$, Feed: 5 % (L L^{-1}) Acr, 10 % (L L^{-1}) O_2 , 7,5 % (L L^{-1}) Wasser.

Der Markierungsgrad für Acrolein und Wasser wurde analog Gleichung 5-13 (Kapitel 5.4) berechnet und ist im Folgenden bei verschiedenen Temperaturen und Wasserkonzentrationen im Feed und in einem Temperaturbereich diskutiert, in dem noch keine Reaktion stattfindet, sondern nur die Wechselwirkung zwischen Acrolein, Wasser und Katalysator betrachtet werden kann. Im Kapitel 6.3.2.3 wird der Verlauf der Isotopenverteilung in allen Reaktionsteilnehmern bis 350°C besprochen.

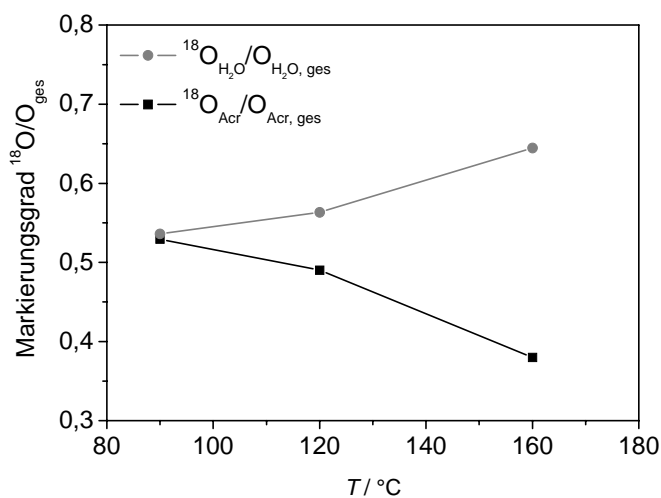


Abb. 6-30: Markierungsgrad für Acrolein und Wasser 10 min nach dem Tausch von H_2^{16}O gegen H_2^{18}O im Feedgas in Abhängigkeit von der Temperatur. Feedzusammensetzung: 5 % (L L^{-1}) Acr, 10 % (L L^{-1}) O_2 , 7,5 % (L L^{-1}) H_2O . Die ^{18}O -Bilanz liegt zwischen 93 und 99 %.

Abb. 6-30 zeigt den Markierungsgrad für Acrolein und Wasser 10 min nach dem Tausch von H_2^{16}O gegen H_2^{18}O in Abhängigkeit von der Temperatur. Bei Temperaturen bis 160°C wird Acrolein nicht oxidiert und die Wechselwirkung zwischen Wasser und Acrolein kann ohne die Überlagerung durch die Reaktion beschrieben werden. Der Markierungsgrad von Acrolein nimmt mit steigender Temperatur ab. Aus der Literatur ist bekannt, dass sich mit steigender Temperatur weniger OH-Gruppen auf der Katalysatoroberfläche ausbilden [Kra2000], mit steigender Temperatur desorbiert Wasser von der Oberfläche. Hier liegt der Grund für den abnehmenden Tausch zwischen Acrolein und Wasser.

Durch die klassische Auswertung der SSITKA (siehe Kapitel 5.4) lässt sich die Aktivierungsenergie der Tauschreaktion abschätzen. Es wird die Annahme gemacht, dass bei diesen Temperaturen die Beteiligung von Bulksauerstoff vernachlässigt werden kann. Zunächst wurden durch Integration der normierten Relaxationskurven die Relaxationszeiten τ bestimmt (siehe Gleichung 5-17). Aus der Relaxationszeit und der stationären Reaktionsgeschwindigkeit lässt sich die Oberflächenbedeckung Θ an Acrolein berechnen (siehe Gleichung 5-19). Mit der Vorgabe der Oberflächenbedeckung lassen sich wiederum die k -Werte ermitteln. Hierzu wurde die Software Presto verwendet, die im Kapitel 8 näher beschrieben wird. Zur Anpassung des k -Werts an die experimentellen Daten wurde ein Modell verwendet, das die Adsorption von Wasser an der Oberfläche unter Ausbildung von OH-Gruppen beschreibt. Acrolein bildet an den OH-Gruppen ein Acetal. Durch Rückreaktion kann Sauerstoff aus dem Wasser in die Carbonylfunktion von Acrolein eingebaut werden. Das Modell ist detailliert im Abschnitt 8.2.6 als Modell „Adsorption Acrolein“ beschrieben. In Tab. 4-2 sind die Werte τ , Θ und die aus der Simulation erhaltenen k -Werte zusammengefasst.

Tab. 6-2: Zusammenfassung der kinetischen Daten zur Tauschreaktion zwischen Acrolein und Wasser am Katalysator.

$T / ^\circ\text{C}$	τ / s	$c(^{18}\text{Acr}) / \text{mol L}^{-1} (*)$	k / s^{-1}	$\Theta / \text{mol L}^{-1} (*)$	$K_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ads}} / \text{mol L}^{-1}$
90	26	0,0010	405	0,21	55
120	21	0,0008	505	0,16	39
160	17	0,0006	575	0,10	24

* Die Konzentrationen sind bezogen auf das Leerraumvolumen des Katalysators, da mit dieser Bezugsgröße die Simulationen in Presto durchgeführt wurden (vgl. 8.1.1).

Aus der Auftragung $\ln(k)$ gegen $1/RT$ (vgl. Abb. 6-31) ergibt sich für die Tauschreaktion eine Aktivierungsenergie von 7,5 kJ/mol. In dem für diese Auswertung nutzbaren Temperaturbereich, indem Acrolein noch nicht umgesetzt wird und die Tauschreaktion durch keine andere Reaktion überlagert ist, wurde nur bei drei Temperaturen gemessen. Daher beruht die Abschätzung der Aktivierungsenergie nur auf drei Messpunkten und sollte durch weitere Messpunkte belegt werden.

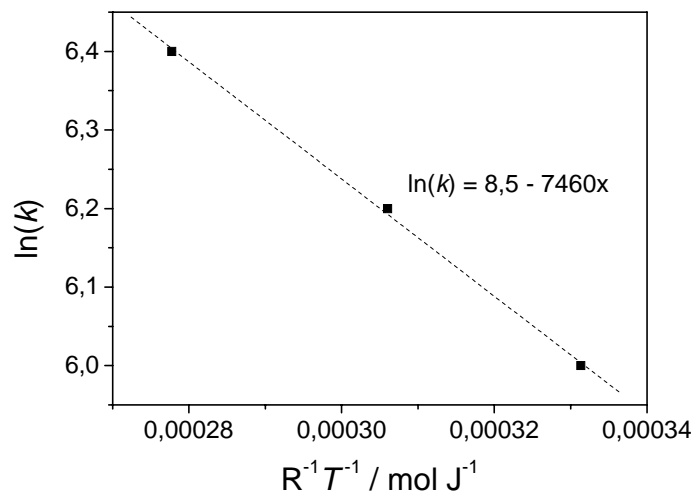


Abb. 6-31: Arrhenius-Auftragung der k -Werte für die Tauschreaktion zwischen Acrolein und Wasser. Es ergibt sich eine Aktivierungsenergie von 7,5 kJ mol⁻¹.

Aus der Modellierung ergeben sich auch die Gleichgewichtskonstanten $K_{H_2O}^{ads}$ für die Wasseradsorption als Quotient aus der Geschwindigkeitskonstante für die Adsorption k_{ads} und der Geschwindigkeitskonstante für die Desorption k_{des} :

$$K_{H_2O}^{ads} = \frac{k_{ads}}{k_{des}} \quad \mathbf{6-10}$$

Die Gleichgewichtskonstanten sind ebenfalls in Tab. 4-2 aufgelistet. Diese gelten nur für das angenommene Modell.

Um die Tauschreaktion zwischen Wasser und Acrolein weiter zu untersuchen, wurde der Wasseranteil im Feed variiert. Die H₂¹⁸O-SSITKA bei 160 °C wurde mit verschiedenen Wasserkonzentrationen zwischen 0,6 und 8,5 % (L L⁻¹) durchgeführt. Abb. 6-32 zeigt den

Markierungsgrad von Acrolein in Abhängigkeit vom Wasseranteil. Acrolein weist einen höheren Markierungsgrad mit steigender H_2^{18}O -Konzentration im Feed auf. Sowohl die Temperatur- als auch die Konzentrationsabhängigkeit der Isotopenverhältnisse lassen sich durch das Adsorptionsgleichgewicht von Wasser an der Katalysatoroberfläche erklären. Die Messdaten aus Abb. 6-32 (Markierungsgrad in Abhängigkeit von der Wasserkonzentration) können mit einer Funktion der Form $y = ax / (1 + ax)$ (siehe gestrichelte Linie in Abb. 6-32) angepasst werden und legen somit nahe, dass eine Langmuir-Adsorption zugrunde liegt.

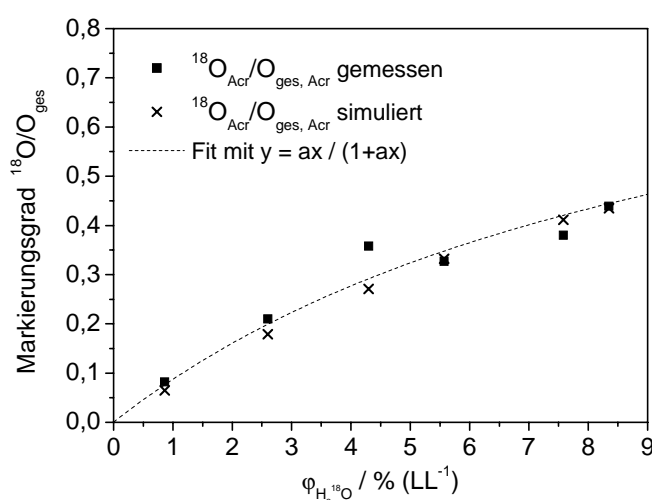


Abb. 6-32: Markierungsgrad von Acrolein in Abhängigkeit vom Wasseranteil im Feed. $T = 160^\circ\text{C}$, Feedzusammensetzung: 5 % (L L^{-1}) Acr, 10 % (L L^{-1}) O_2 , 0,6 bis 8,5 % (L L^{-1}) H_2O . Verglichen werden die gemessenen und simulierten Werte.

Alle Messungen aus der Konzentrationsvariation wurden ebenfalls mit dem oben beschriebenen Modell¹⁷ simuliert. Dafür wurden dieselben kinetischen Parameter eingesetzt, die in der Modellierung zur Bestimmung der Aktivierungsenergie für die Messung bei $T = 160^\circ\text{C}$ ermittelt wurden. Die dort gefundene Gleichgewichtskonstante von $K_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ads}} = 24$ (vgl. Tab. 6-2) konnte für alle Wasserkonzentrationen bestätigt werden. Abb. 6-32 zeigt den simulierten Markierungsgrad von Acrolein in Abhängigkeit von der Wasserkonzentration. Die Werte stimmen sehr gut mit den gemessenen überein.

¹⁷ Für eine detaillierte Beschreibung des Adsorptionsmodells siehe Abschnitt 8.2.6.

6.3.2.3 Markierungsgrad

In Abb. 6-33 ist der Markierungsgrad für alle Komponenten aufgetragen. Wie im vorangegangenen Kapitel beschrieben, tauscht Acrolein mit Wasser Sauerstoff aus, noch bevor die Oxidationsreaktion einsetzt. Der Markierungsgrad von Acrolein sinkt hierbei mit steigender Temperatur. Sobald der Umsatz an Acrolein einsetzt (ab ca. 200 °C), nimmt der Markierungsgrad von Acrolein zunächst zu, da der Sauerstofftausch des Acroleins mit dem Katalysator an dessen Umsatz gekoppelt ist. Mit weiter steigendem Umsatz ist dann aber mehr unmarkierter Gasphasensauerstoff an der Reaktion beteiligt, der durch die Reoxidation des Katalysators für den Sauerstofftausch des Acroleins zur Verfügung steht und auch in die Oxidationsprodukte eingebaut wird. Deshalb nimmt der Markierungsgrad für Acrolein mit weiter steigendem Umsatz wieder ab. Ab einer Temperatur von 250 °C ($U_{\text{Acr}} = 28 \%$) ist der Markierungsgrad für Acrolein, Acrylsäure und Wasser nahezu identisch. Auch in der SSITKA mit $^{18}\text{O}_2$ in Gegenwart und Abwesenheit von Wasser zeigen sich nahezu identische Isotopenverhältnisse für diese Komponenten (siehe Abb. 6-24).

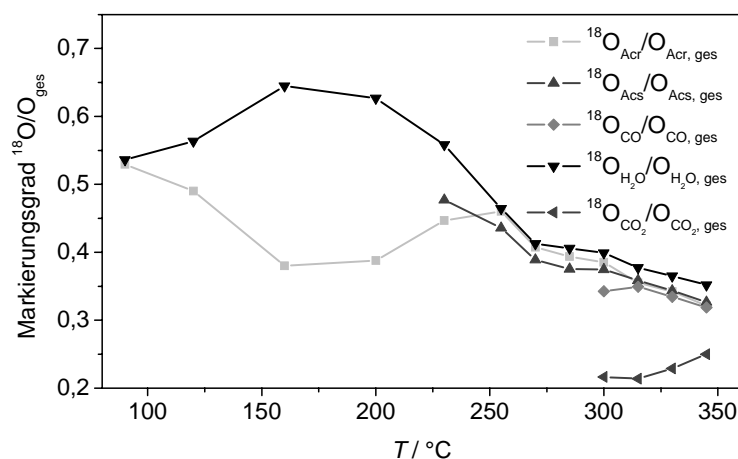


Abb. 6-33: Markierungsgrad für die H_2^{18}O SSITKA nach 10 min unter H_2^{18}O in Abhängigkeit von der Temperatur. (Die Symbole kennzeichnen die Messpunkte, die Verbindungslinien dienen nur der besseren Visualisierung.)

Die Isotopenverhältnisse für CO und CO_2 sind erst ab 300 °C aufgetragen. CO und CO_2 sind die am schwierigsten zu quantifizierenden Komponenten und mit dem größten Fehler behaftet, da sie im Massenspektrum durch Fragmente von Acrolein und Acrylsäure überlagert werden. Besonders die Tatsache, dass die isotopenmarkierten Spezies nicht

kalibriert werden können und die Anteile von ^{18}Acr , ^{1618}Acs und ^{1818}Acs auf den Massen 28 (CO), 30 (^{18}CO), 44 (CO_2), 46 ($\text{C}^{1618}\text{O}_2$) und 48 ($\text{C}^{1818}\text{O}_2$) aus den Fragmentierungsmustern der unmarkierten Komponenten abgeleitet werden müssen, führen zu Unsicherheiten in der Quantifizierung von CO und CO_2 in kleinen Konzentrationsbereichen ($< 0,2\%$ (L L^{-1})). Bis $300\text{ }^\circ\text{C}$ läuft die Totaloxidation in so geringem Maße ab, dass der Markierungsgrad CO_2 nicht verlässlich bestimmt werden kann. Ab $300\text{ }^\circ\text{C}$ sprechen aber die über die gesamte Messung gute C-Bilanz und das ab dieser Temperatur auch für CO_2 konstante Summensignal für aussagekräftige Messwerte (siehe Kapitel 11, Abb. 11-11). Acrylsäure wird ab $230\text{ }^\circ\text{C}$ in für eine verlässliche Auswertung ausreichender Menge gebildet.

Die H_2^{18}O -Messung bestätigt die Theorie, dass in Gegenwart von Wasser die Acrylsäureproduktion und der Sauerstofftausch des Acroleins bevorzugt über andere Aktivzentren ablaufen als die Totaloxidation. CO_2 zeigt auch bei hohen Temperaturen deutlich mehr unmarkierten Sauerstoff. CO erreicht ab $315\text{ }^\circ\text{C}$ denselben Markierungsgrad wie Acrolein, Acrylsäure und Wasser, hier ist aber die Summe über die Messung nicht konstant und der Markierungsgrad mit Fehlern behaftet, vgl. Abb. 11-11. Auch in der $^{18}\text{O}_2$ -SSITKA mit Wasser erreicht CO denselben Markierungsgrad wie Acrolein, Acrylsäure und Wasser. Bei den $^{18}\text{O}_2$ -Messungen (siehe Abschnitt 6.3.1.2) wurde in Gegenwart von Wasser eine stärkere Verschiebung der Totaloxidationsprodukte zu den unmarkierten Spezies als für Acrolein und Acrylsäure beobachtet. Hier wurde H_2^{16}O als ^{16}O -Quelle vermutet, das an der Reaktion mit Verkokungen beteiligt sein könnte. Aus dieser Schlussfolgerung ist für H_2^{18}O -Messungen eine stärkere ^{18}O -Markierung der Totaloxidationsprodukte zu erwarten. Aber auch hier wird mehr unmarkierter Sauerstoff in den Totaloxidationsprodukten gefunden. Als gemeinsame ^{16}O -Quelle für die stärkere Verschiebung in den Totaloxidationsprodukten der $^{18}\text{O}_2$ - und der H_2^{18}O -Messungen kommt jetzt noch der Festkörpersauerstoff oder das nachgelieferte Acrolein in Frage. Denkbar ist auch, dass der erste Schritt der Totaloxidation eine Decarboxylierung ist und sich im CO_2 verstärkt unmarkierter Sauerstoff aus dem Acrolein befindet.

Beim Vergleich der $^{18}\text{O}_2$ -SSITKA mit der H_2^{18}O -SSITKA ist zu berücksichtigen, dass der markierte Sauerstoff im ersten Fall aus dem umgesetzten Gasphasensauerstoff, im zweiten aus dem zugesetzten Wasser kommt. Die geringere Markierung der Totaloxidationsprodukte in der $^{18}\text{O}_2$ -SSITKA mit Wasser und der H_2^{18}O -SSITKA kann

unterschiedliche Gründe haben: Für die H_2^{18}O -SSITKA liegt der Gasphasensauerstoff unmarkiert vor und wird bei hohen Temperaturen wahrscheinlich verstärkt in die Totaloxidaionsprodukte eingebaut. Mit weiter steigender Temperatur laufen der Markierungsgrad von CO_2 und den anderen Komponenten aufeinander zu. Ob diese bei noch höheren Temperaturen denselben Markierungsgrad erreichen, bleibt zu überprüfen. Experimente dazu wurden in dieser Arbeit aber nicht durchgeführt, da sich der Einfluss von Wasser bei hohen Temperaturen nicht mehr auswirkt. Eine weitere Diskussion der Isotopenverhältnisse unter Berücksichtigung der Zusammensetzung des Feeds befindet sich in Kap. 6.3.3.1. Festzuhalten bleibt, dass sich in Anwesenheit von Wasser die Isotopenverhältnisse von Acrolein und Acrylsäure relativ zu denen der Totaloxidaionsprodukte verändern.

6.3.2.4 Relaxationszeiten

Für die Relaxationszeiten aus der H_2^{18}O -SSITKA ergibt sich die in Abb. 6-34 dargestellte Abhängigkeit von der Temperatur. Mit steigender Temperatur nimmt die aus den Relaxationskurven der unmarkierten Spezies berechnete Relaxationszeit zu. Für die Totaloxidaionsprodukte CO und CO_2 sind die Werte erst ab $300\text{ }^\circ\text{C}$ aufgetragen. Unterhalb dieser Temperatur läuft die Totaloxidation nur in geringem Maße ab. Die Konzentrationen der Totaloxidaionsprodukte sind zu klein, um verlässliche Werte zu berechnen. Acrylsäure wird ab $230\text{ }^\circ\text{C}$ in Mengen gebildet, die für eine verlässliche Auswertung ausreichen.

Eine Interpretation der Relaxationszeiten an dem vorliegenden System ist schwierig. Zwar konnte der Vergleich der Relaxationszeiten in der $^{18}\text{O}_2$ -SSITKA in Anwesenheit und Abwesenheit von Wasser deutlich eine Verkürzung der Relaxationszeiten (bei gleichem Umsatz) in Anwesenheit von Wasser zeigen, doch sowohl in der $^{18}\text{O}_2$ - als auch in der H_2^{18}O -SSITKA werden mit der Temperatur steigende Relaxationszeiten gefunden. Formal bedeuten steigende Relaxationszeiten sinkende Geschwindigkeitskonstanten. Sinkende Reaktionsgeschwindigkeiten mit steigender Temperatur sind jedoch widersinnig. In diesem Fall rühren die steigenden Relaxationszeiten von der Sauerstoffbeteiligung aus dem Katalysatorbulk. Je mehr unmarkierter Sauerstoff aus dem Bulk nachgeliefert wird, desto langsamer nehmen die Volumenanteile der unmarkierten Spezies ab.

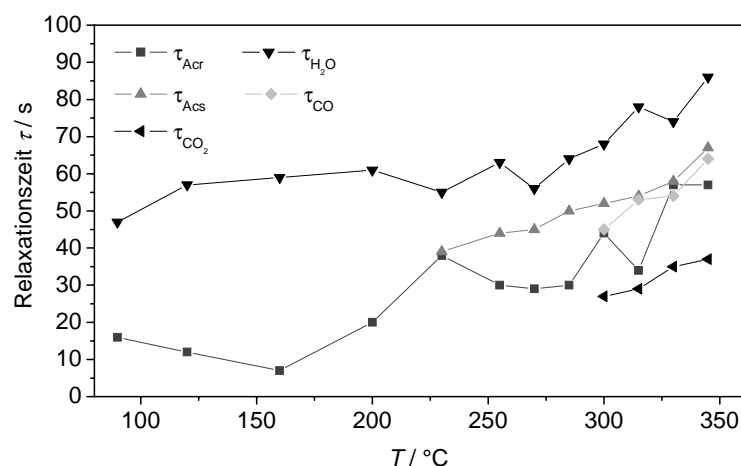


Abb. 6-34: Relaxationszeiten der verschiedenen unmarkierten Komponenten während der H_2^{18}O SSITKA. Die Symbole stellen die Messpunkte dar, die Linien dienen der besseren Visualisierung.

Im Unterschied zu der $^{18}\text{O}_2$ -SSITKA wird das Isotop in der H_2^{18}O -SSITKA nicht durch Oxidation in die Produkte eingebaut sondern durch eine Tauschreaktion, die auch von der Wasseradsorption abhängt. In die Produkte wird nach dem Sprung mit steigender Temperatur mehr unmarkierter Sauerstoff aus der Gasphase und aus dem Bulk eingebaut, was zu längeren Relaxationszeiten führt. Die Diskussion der Relaxationszeiten im Vergleich mit den Isotopenaustauschexperimenten mit $^{18}\text{O}_2$ findet sich in Abschnitt 6.3.3.

6.3.2.5 Dynamik des Festkörpersauerstoffs

Über die Beteiligung des Bulksauerstoffs von Mo/V/W-Mischoxiden an der Acroleinoxidation ist bereits einiges bekannt. So konnte mit Hilfe der SSITKA und einer mathematischen Modellierung die Sauerstoffmenge, die der Katalysator in Abhängigkeit von der Temperatur und vom Wolframanteil zur Verfügung stellt, quantifiziert werden. Dass Acrolein, aber auch z. B. Propionaldehyd und Acetaldehyd in der Lage sind mit dem Katalysator Sauerstoff zu tauschen, sofern eine ausreichend hohe Temperatur erreicht wird, ist ebenfalls bekannt [Kam2007b]. Bisher konnte aber an dem vorliegenden System noch kein Tausch mit Wasser oder den anderen Totaloxidationsprodukten beobachtet werden. Das oben beschriebene Ergebnis, dass Acrolein und Wasser bereits bei 90 °C am Katalysator tauschen, wirft nun die Frage auf, ob sie direkt miteinander oder über den Festkörpersauerstoff tauschen.

Möglicherweise wird Sauerstoff aus dem Wasser zunächst durch dissoziative Adsorption von Wasser in den Festkörper eingebaut und Acrolein tauscht den Carbonylsauerstoff an dem nun markierten Katalysator (siehe Abb. 6-35 (1)). Ein Sauerstofftausch zwischen den einzelnen Molekülen und dem Festkörper konnte in den bisherigen Arbeiten [Kam2007, End2006] dann nicht beobachtet werden, weil Acrolein und Festkörpersauerstoff bzw. H_2O und Festkörpersauerstoff mit derselben Markierung vorlagen. Erst wenn der Katalysator durch die Reaktion reduziert wurde und durch isotoopenmarkierten Gasphasensauerstoff reoxidiert wurde, konnte der Tausch beobachtet werden. Vielleicht adsorbiert Acrolein aber auch an den OH-Gruppen, die durch Wasser auf der Oberfläche ausgebildet werden, und der Sauerstofftausch vollzieht sich direkt (Abb. 6-35 (2)).

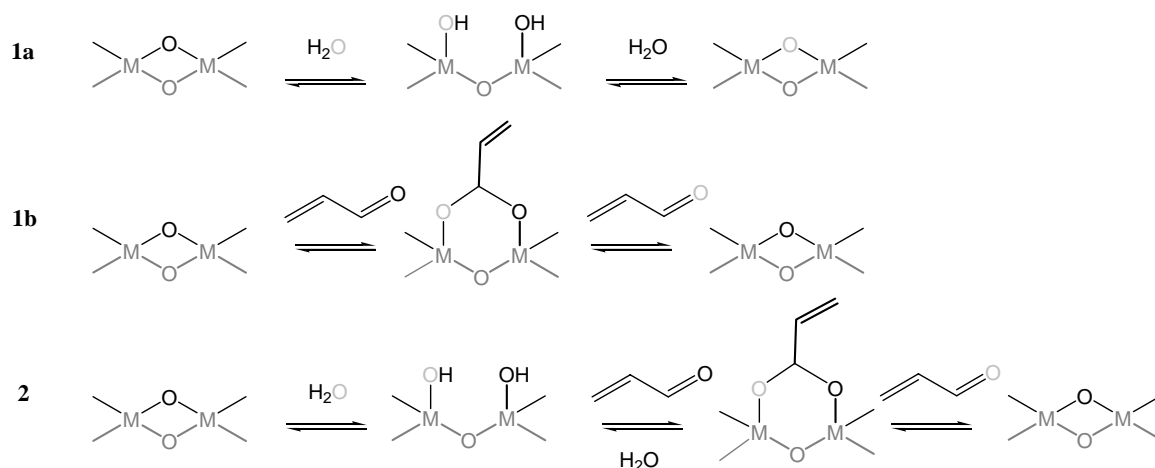


Abb. 6-35: Schematische Darstellung des Sauerstofftauschs zwischen Wasser und Acrolein am Katalysator. **1a** beschreibt, wie die Markierung des Katalysators durch die Ausbildung von OH-Gruppen auf der Oberfläche mit markiertem Wasser erfolgen kann. An dem so markierten Katalysator kann Acrolein in einem separaten Schritt (**1b**) seinen Carbonylsauerstoff tauschen. Alternativ kann Acrolein direkt an den OH-Gruppen adsorbieren und den Carbonylsauerstoff tauschen (**2**).

Zur Klärung des Sauerstofftauschs zwischen Acrolein und Wasser wurden folgende Referenzmessungen bei verschiedenen Temperaturen am Katalysator durchgeführt:

- H_2^{18}O (5 % (L L^{-1})) wurde auf den mit $^{16}\text{O}_2$ vorbehandelten Katalysator geschaltet.
- Acr (5 % (L L^{-1})) wurde auf den durch TPR reduzierten und mit $^{18}\text{O}_2$ reoxidierten Katalysator geschaltet.

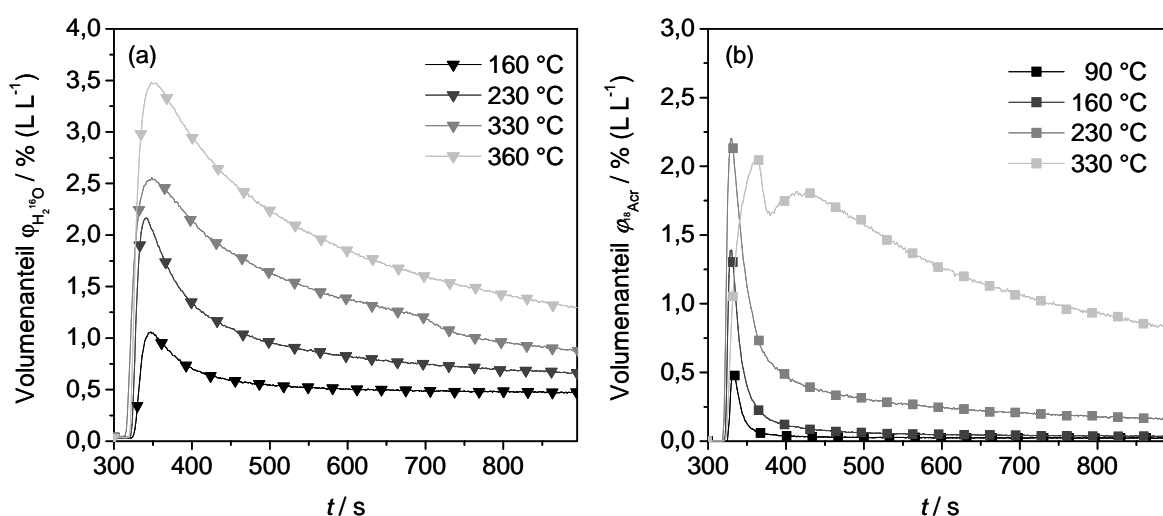


Abb. 6-36: (a) H_2^{16}O -Antwort auf das Zuschalten von 5 % (L L^{-1}) H_2^{18}O auf den mit $^{16}\text{O}_2$ hochoxidierten Katalysator bei verschiedenen Temperaturen. (b) $^{18}\text{O-Acr}$ -Antwort auf das Zuschalten von 5 % (L L^{-1}) $^{16}\text{O-Acr}$ auf den mit Acr reduzierten und mit $^{18}\text{O}_2$ reoxidierten Katalysator bei verschiedenen Temperaturen. Vor dem Sprung wurde Inertgas dosiert.

Bei Sprungexperimenten mit markiertem Wasser auf den unmarkierten Katalysator entsteht mit steigender Temperatur eine wachsende Menge H_2^{16}O . Wasser tauscht mit dem Katalysator (siehe Abb. 6-36 (a)).

Acrolein tauscht am durch Reduktion und Reoxidation mit $^{18}\text{O}_2$ markierten Katalysator, wie die Sprungexperimente mit Acrolein zeigen (siehe Abb. 6-36 (b)). Bei 90 und 160 °C ist die Wechselwirkung mit dem Katalysator gering, wenig markierter Sauerstoff steht für den Tausch mit dem Acrolein zur Verfügung. Bei 230 °C wird deutlich mehr markierter Sauerstoff aus dem Katalysator ausgebaut. Hier setzt bereits die Reduktion des Katalysators durch Acrolein und die Bildung von Acrylsäure sowie den Totaloxidationsprodukten CO , CO_2 und Wasser ein (siehe Kapitel 6.2.1.). Die Konzentrationsprofile der anderen Komponenten nach dem Sprung von Acrolein auf den ^{18}O -markierten Katalysator bei 330 °C befinden sich im Anhang (Kapitel 11); es werden durch die Oxidation von Acrolein bereits 0,2 % Wasser gebildet. In Tab. 6-3 ist die bei den verschiedenen Temperaturen in den Sprungexperimenten mit Wasser und Acrolein ausgebaute Sauerstoffmenge aufgelistet.

In Abwesenheit von Wasser ist Acrolein also erst bei Temperaturen, bei denen es bereits am Katalysator umgesetzt wird, in der Lage den Festkörpersauerstoff zu aktivieren. Bei 90 °C baut Acrolein keinen Sauerstoff aus dem Katalysator aus, es tauscht aber mit

Wasser. Dies zeigt, dass Acrolein und Wasser direkt an der Katalysatoroberfläche miteinander den Sauerstoff austauschen, ohne dass der Umweg über den Ein- und Ausbau in den Festkörper erfolgen muss (also nach Abb. 6-35(2)). Ein Sauerstofftausch zwischen Wasser und Acrolein in der Gasphase wurde durch ein Blindexperiment im Leerrohr ausgeschlossen (Abb. 6-29).

Tab. 6-3: Sprungexperimente mit Acrolein und Wasser. Durch Integration der Antwort über 10 min wurde die aus dem Katalysator ausgebaute Sauerstoffmenge ermittelt.

Acrolein-Sprung		Wasser-Sprung	
$T / ^\circ\text{C}$	^{18}O ausgebaut / mmol*	$T / ^\circ\text{C}$	^{16}O ausgebaut / mmol*
90	0,002	160	0,029
160	0,006	270	0,051
230	0,019	330	0,078
330	0,068	360	0,106

*Zum Vergleich: 50 mg des eingesetzten Katalysators enthalten maximal 1 mmol Sauerstoff (O).

Für eine weiterführende Diskussion der Sprungexperimente mit H_2^{18}O auf den unmarkierten Katalysator und mit Acrolein auf den markierten Katalysator hätten die Daten solange aufgenommen werden müssen, bis die Komponenten H_2^{16}O bzw. markiertes Acrolein wieder null sind. Durch Integration der Kurven wären dann die gesamte Menge an vom Katalysator bereitgestelltem Sauerstoff sowie die ausgebaute Menge pro Zeit als Geschwindigkeit der Austauschreaktion zugänglich.

Fazit: Die H_2^{18}O Experimente können wie folgt zusammengefasst und interpretiert werden: Wasser und Acrolein tauschen bereits bei Temperaturen unter 100°C Sauerstoff aus. Somit wird Sauerstoff aus dem Wasser in alle Produkte eingebaut. Der Tausch findet nur am Katalysator, nicht in der Gasphase statt. Der Tausch von Sauerstoff zwischen Acrolein und Wasser erfolgt vermutlich an OH-Gruppen auf der Katalysatoroberfläche, ohne dass der Sauerstoff zuerst in den Katalysator eingebaut und wieder ausgebaut werden muss. Nach diesem Modell ergibt sich für den Tausch eine Aktivierungsenergie von $7,5 \text{ kJ mol}^{-1}$. Der Verlauf der Isotopenverhältnisse in Abhängigkeit von der Temperatur kann über das Adsorptionsgleichgewicht von Wasser beschrieben werden.

6.3.3 Diskussion der verschiedenen Isotopenexperimente mit Wasser

6.3.3.1 Markierungsgrad

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Isotopenaustauschstudien mit den Isotopen $^{18}\text{O}_2$ und H_2^{18}O aus den Kapiteln 6.3.1 und 6.3.2 miteinander verglichen. Zunächst sollen die verschiedenen sich einstellenden Isotopenverhältnisse betrachtet werden. Abb. 6-37 (a) zeigt den Markierungsgrad der Acrylsäure aus der H_2^{18}O -SSITKA und der $^{18}\text{O}_2$ -SSITKA in Gegenwart von Wasser. In der H_2^{18}O -SSITKA sinkt der Markierungsgrad mit steigender Temperatur. In der $^{18}\text{O}_2$ -SSITKA steigt der Markierungsgrad. Die unterschiedlichen Trends sind einfach zu erklären: Für die H_2^{18}O -SSITKA nimmt der Markierungsgrad mit steigender Temperatur ab, weil mit steigender Temperatur mehr unmarkierter Gasphasensauerstoff umgesetzt und in die Oxidationsprodukte eingebaut wird, die Menge an markiertem Sauerstoff (aus dem zugesetzten Wasser) im Feed bleibt gleich. Bei der $^{18}\text{O}_2$ -SSITKA steigt der Markierungsgrad, weil mehr markierter Sauerstoff umgesetzt und in die Oxidationsprodukte eingebaut wird, die Menge an unmarkiertem Sauerstoff (aus Acrolein und Wasser) im Feed bleibt gleich.

Für den Vergleich der H_2^{18}O - mit der $^{18}\text{O}_2$ -SSITKA ist es also entscheidend, dass berücksichtigt wird, in welchem Verhältnis markierter und unmarkierter Sauerstoff im Feed angeboten werden. Dieses Verhältnis ändert sich mit steigender Temperatur durch die Menge an Sauerstoff, die umgesetzt wird.

Aus den bisher gezeigten Messungen ist bekannt, dass Wasser und Acrolein in der Lage sind ihren Sauerstoff zu tauschen, molekularer Gasphasensauerstoff dagegen nicht. Zur Bilanzierung des im Feed angebotenen markierten Sauerstoffs werden deshalb der gesamte Sauerstoff aus dem zudosierten Acrolein und Wasser aber nur der umgesetzte Gasphasensauerstoff berücksichtigt. Für die $^{18}\text{O}_2$ -Messungen berechnet sich das Verhältnis von angebotenem markiertem Sauerstoff zu Gesamtsauerstoff also aus dem umgesetzten Gasphasensauerstoff O_2 dividiert durch die Summe von umgesetztem Gasphasensauerstoff O_2 , Sauerstoff im Acrolein und Sauerstoff im zudosierten Wasser.

$$\frac{{}^{18}\text{O}_{\text{Feed}}}{\text{O}_{\text{ges,Feed}}} = \frac{2 \cdot \dot{n}_{^{18}\text{O}_2, \text{umgesetzt}}}{2 \cdot \dot{n}_{^{18}\text{O}_2, \text{umgesetzt}} + \dot{n}_{\text{Acr}}^{\text{ein}} + \dot{n}_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ein}}} \quad \text{6-11}$$

Für die H_2^{18}O -Messungen wird zur Berechnung des Verhältnisses von angebotenem markiertem Sauerstoff zu Gesamtsauerstoff die eingesetzte Menge an isotopenmarkiertem Wasser durch die Summe aus eingesetztem Wasser, dem umgesetzten Gasphasensauerstoff O_2 und Acrolein dividiert.

$$\frac{{}^{18}\text{O}_{\text{Feed}}}{\text{O}_{\text{ges,Feed}}} = \frac{\dot{n}_{18\text{H}_2\text{O}}^{\text{ein}}}{2 \cdot (\dot{n}_{16\text{O}_2, \text{umgesetzt}}) + \dot{n}_{\text{Acr}}^{\text{ein}} + \dot{n}_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ein}}} \quad 6-12$$

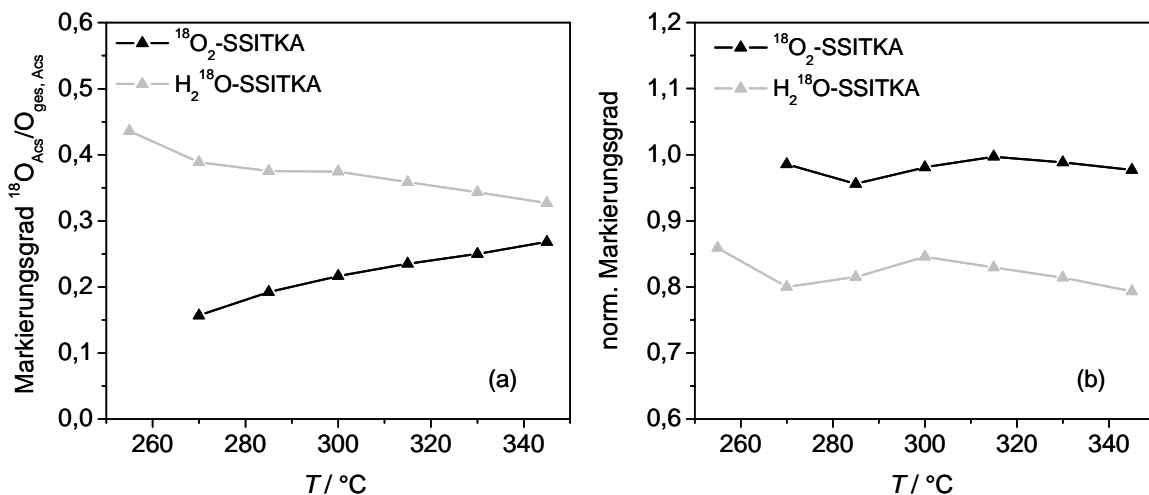


Abb. 6-37: a) Markierungsgrad für Acrylsäure aus den verschiedenen Isotopenexperimenten mit Wasser gegen die Temperatur. b) Markierungsgrad für Acrylsäure normiert auf den Markierungsgrad im Feed. Die Symbole kennzeichnen die Messpunkte, die Linien dienen nur der besseren Visualisierung.

Trägt man der unterschiedlichen Feedzusammensetzung Rechnung und bezieht das Isotopenverhältnis der Acrylsäure auf das Isotopenverhältnis im Feed (dieses Verhältnis wird im Folgenden als *normierter* Markierungsgrad bezeichnet), erhält man den in Abb. 6-37 (b) dargestellten Graphen. Für das Isotopenverhältnis der Acrylsäure ergibt sich für die jeweiligen Messungen unter Berücksichtigung des Feeds ein nahezu konstanter Wert.

In der $^{18}\text{O}_2$ -SSITKA liegt dieser Wert bei 1. So entspricht der Markierungsgrad der Acrylsäure etwa dem des Feeds. Für die Messungen mit markiertem Wasser liegt der Markierungsgrad nur bei ca. 80 % des im Feed angebotenen Isotops. Bei dieser Messung wurden 7,5 % (L L^{-1}) Wasser zudosiert. Abb. 6-38 zeigt die auf das Isotopenverhältnis im Feed normierten Isotopenverhältnisse von Acrolein und Acrylsäure für die oben gezeigte

$^{18}\text{O}_2$ -SSITKA und die oben gezeigte H_2^{18}O -SSITKA im Vergleich zu einer H_2^{18}O -SSITKA mit nur 3,8 % (L L^{-1}) Wasser im Feed: Bei der geringeren zugesetzten Wassermenge wird auch in der H_2^{18}O -SSITKA nahezu der Wert 1 (also die Markierung des Feeds) in Acrolein und Acrylsäure erreicht. Daraus lässt sich schließen, dass bei einem Zusatz von 7,5 % (L L^{-1}) Wasser nicht die gesamte zugesetzte Wassermenge an der Reaktion teilnimmt. Aus den TPReaktionen (Abb. 6-7) ist bereits bekannt, dass eine geringe Menge an zugesetztem Wasser für die Aktivitätssteigerung ausreicht und ab einer gewissen Wasserkonzentration nur noch eine geringe Steigerung der Performance mit steigender Wasserkonzentration erzielt werden kann.

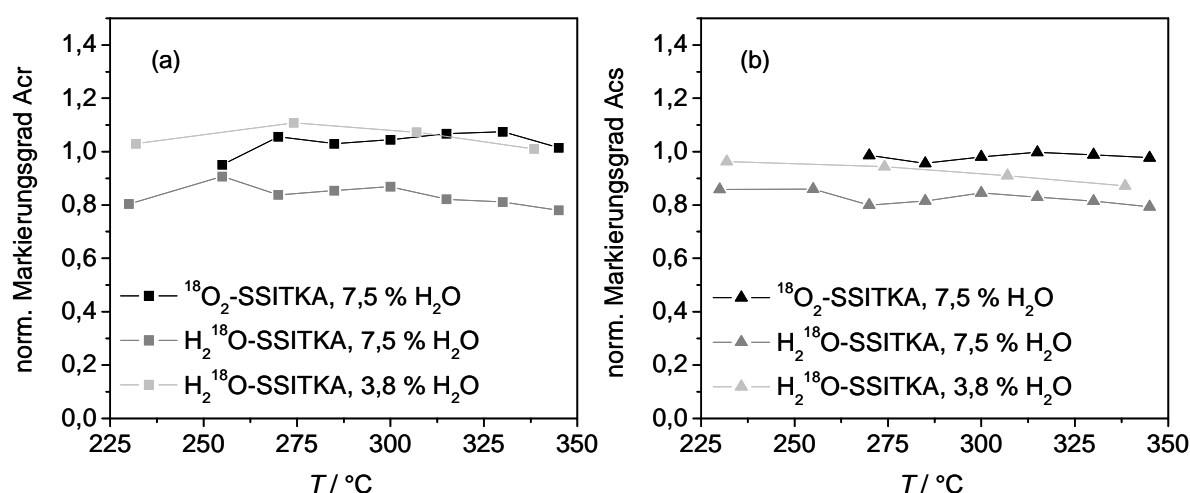


Abb. 6-38: Markierungsgrad von Acr (a) und Acs (b) normiert auf den Markierungsgrad im Feed. Verglichen werden die Isotopenverhältnisse aus der $^{18}\text{O}_2$ -SSITKA mit einer H_2^{18}O -SSITKA mit 7,5 % (L L^{-1}) H_2O und einer H_2^{18}O -SSITKA mit 3,8 % (L L^{-1}) H_2O . Die Verbindungslinien dienen nur der besseren Visualisierung.

Somit lässt sich weder aus den direkt bestimmten Isotopenverhältnissen nach 10 min noch aus den auf die Markierung des Feeds normierten Isotopenverhältnissen eine Unterscheidung bezüglich des aus dem Wasser oder aus dem Gasphasensauerstoff stammenden Sauerstoffs ableiten: Nach 10 min unter Dosierung der isotopenmarkierten Komponente ist keine Unterscheidung mehr möglich, ob Sauerstoff aus dem Wasser oder aus molekularem Gasphasensauerstoff schneller in die Acrylsäure eingebaut wird. Spätestens nach 10 min ist der Sauerstoff aus dem Gasphasensauerstoff, dem Acrolein und dem zudosierten Wasser gleichmäßig über alle Reaktanten, die gasförmigen Edukte und Produkte, verteilt.

6.3.3.2 Relaxationszeiten

Für die Relaxationszeiten der Acrylsäure (Abb. 6-39 (a)) werden in den Messungen mit H_2^{18}O und $^{18}\text{O}_2$ längere Relaxationszeiten mit steigender Temperatur gefunden. Die Relaxationskurven setzen sich als Superposition der Relaxationskurven von Oberfläche und Bulk zusammen [Kam2007b]. In diesen Messungen wird die Relaxationszeit stark durch die wachsende Beteiligung des unmarkierten Festkörpersauerstoffs beeinflusst. Der steigende Trend der Relaxationszeit ist wahrscheinlich allein durch die Beteiligung des Festkörpersauerstoffs begründet und kann nicht als eine längere Verweilzeit der Intermediate auf der Oberfläche interpretiert werden. Um die Beteiligung des Bulksauerstoffs möglichst auszublenden, wurde die Steigung der Relaxationskurven kurz nach dem Sprung bestimmt. Direkt nach dem Sprung spielt der langsamere Relaxationsprozess des Bulks nur eine untergeordnete Rolle. Die Steigung der Kurve wurde über einen Bereich von 8 s beginnend zum Zeitpunkt $t = t_0 + \tau_{\text{Tracer}}$ über lineare Regression bestimmt. Das Ergebnis ist in Abb. 6-39 (b) abgebildet.

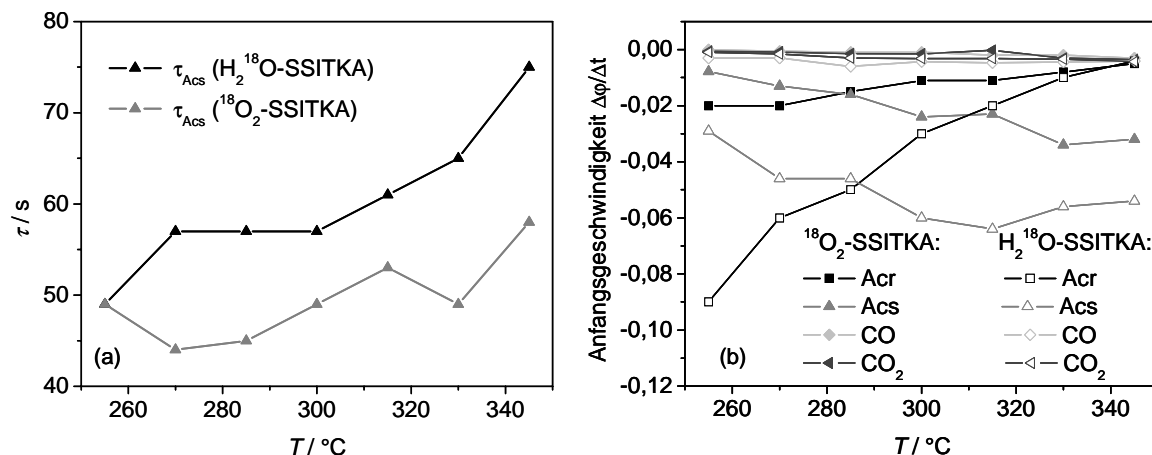


Abb. 6-39: (a) Relaxationszeiten für Acrylsäure aus den Isotopenaustauschexperimenten mit $^{18}\text{O}_2$ und H_2^{18}O . (b) Steigung der Relaxationskurven der Komponenten Acrolein, Acrylsäure, CO und CO_2 kurz nach dem Sprung für die SSITKA mit $^{18}\text{O}_2$ und H_2^{18}O . Die Linien dienen nur der besseren Visualisierung.

Für beide Messungen (H_2^{18}O - und $^{18}\text{O}_2$ -SSITKA) wird die anfängliche Steigung der Relaxationskurve von Acrylsäure mit steigender Temperatur steiler, entsprechend einem schnelleren Einbau des angebotenen Isotops. Die beiden Acrylsäurekurven verlaufen etwa parallel zu einander, die Steigerung der Einbaugeschwindigkeit mit der Temperatur ist für beide Messungen, die beide mit derselben Menge an Wasser im Feed durchgeführt

wurden etwa gleich. Die Acrylsäurekure der H_2^{18}O -SSITKA liegt aber immer unterhalb der Kurve der $^{18}\text{O}_2$ -SSITKA, der Einbau des Isotops ^{18}O in die Acrylsäure erfolgt also bei jeder Temperatur schneller aus dem Wasser als aus dem Gasphasensauerstoff.

Für Acrolein wird der Einbau des Isotops mit steigender Temperatur langsamer. Für beide Messungen wird die Acroleinkonzentration mit steigender Temperatur kleiner. Dieser Konzentrationseffekt führt zu einem langsameren Einbau des Isotops. Da mit derselben Konzentration an Wasser gemessen wurde, ist der Umsatz bei derselben Temperatur und somit die Acroleinkonzentration für beide Messungen gleich. Für die H_2^{18}O -Messung ist die Einbaurate des Isotops ^{18}O in Acrolein bei kleinen Temperaturen wesentlich schneller als für die $^{18}\text{O}_2$ -Messung. Dafür ist der direkte Tausch zwischen Acrolein und H_2^{18}O verantwortlich. Mit steigender Temperatur nimmt die Einbaugeschwindigkeit für Acrolein in der H_2^{18}O -Messung stark ab, hierfür ist nicht nur die abnehmende Konzentration des Acroleins verantwortlich sondern vermutlich auch die sinkende Konzentration von Wasser auf der Katalysatoroberfläche. Für beide Komponenten ist die Steigung der Relaxationskurve für die H_2^{18}O -SSITKA steiler, was bedeutet, dass der Einbau von Sauerstoff aus dem Wasser schneller erfolgt als aus dem Gasphasensauerstoff. Die anfängliche Steigung der Relaxationskurven der Totaloxidaionsprodukte ist im Vergleich zu Acrolein und Acrylsäure wesentlich langsamer. Alle Kurven der Totaloxidaionsprodukte verlaufen in etwa parallel zu einander und der Einbau des Isotops erfolgt mit steigender Temperatur geringfügig schneller. Für die H_2^{18}O -SSITKA werden etwas steilere Anfangssteigungen sowohl für CO als auch für CO_2 ermittelt.

In Abb. 6-40 sind die anfänglichen Steigungen der Relaxationskurven von Acrylsäure aus der $^{18}\text{O}_2$ -SSITKA ohne Wasser, der $^{18}\text{O}_2$ -SSITKA mit Wasser und der H_2^{18}O -SSITKA miteinander verglichen. Unterschiede zwischen der H_2^{18}O -SSITKA und der $^{18}\text{O}_2$ -SSITKA mit Wasser wurden bereits diskutiert. Bezüglich der $^{18}\text{O}_2$ -SSITKA ohne Wasser ergeben sich die folgenden Aspekte:

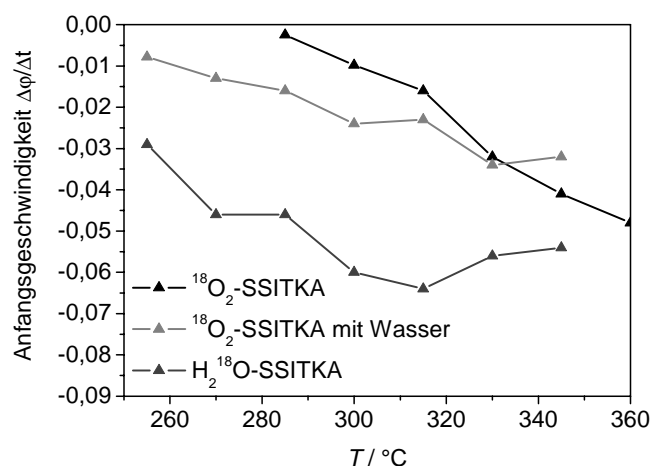


Abb. 6-40: Anfängliche Steigung der Relaxationskurven von Acrylsäure. Die Verbindungslinien dienen nur der besseren Visualisierung.

Die Messung ohne Wasser zeigt bei niedrigen Temperaturen den langsamsten Einbau des ^{18}O -Isotops, die Temperaturabhängigkeit ist aber stärker ausgeprägt als bei den Messungen mit Wasser, so dass ab 330 °C der Einbau schneller erfolgt, als in der $^{18}\text{O}_2$ -SSITKA mit Wasser. Die Auftragung zeigt wieder, dass der Effekt von Wasser mit steigender Temperatur abnimmt. Zum Einen befinden sich mit höherer Temperatur weniger OH-Gruppen auf der Oberfläche zum Anderen entsteht durch die Totaloxidation mit steigender Temperatur immer mehr Reaktionswasser, so dass auch in einer „Reaktion ohne Wasser“ bei hohen Temperaturen eine Wasserkonzentration im Prozentbereich (bei 330 °C ca. 0,5 % (L L^{-1}), bei 375 °C ca. 1,6 % (L L^{-1})) vorliegt.

6.3.4 Isotopenexperimente mit D_2O

In Isotopenaustauschexperimenten mit D_2O soll der Weg der Protonen aus dem zudosierten Wasser verfolgt werden. Möglicherweise kann außerdem ein kinetischer Isotopeneffekt festgestellt werden, der anzeigt, ob Wasser an einem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt teilnimmt. Es wurde eine TPReaktion mit 5 % (L L^{-1}) Acr, 10 % (L L^{-1}) O_2 und 3 % (L L^{-1}) D_2O durchgeführt. Darauf folgte die SSITKA in einem Temperaturbereich zwischen 255 und 345 °C mit 5 % (L L^{-1}) Acr, 10 % (L L^{-1}) O_2 und 7,5 % (L L^{-1}) Wasser. Zur Vorbereitung der Experimente mit D_2O

wurde eine Analog-Messung (Aufnahme des Spektrums auf allen Massen¹⁸ in einem bestimmten Massenbereich, in diesem Fall zwischen 1 und 90 u) bei 300 °C unter Reaktionsgas (5 % (L L⁻¹) Acr, 10 % (L L⁻¹) O₂ und 3 % (L L⁻¹) H₂O bzw. D₂O) aufgenommen, um die Messmatrix für die folgenden Messungen zu entwickeln. Die Vorgehensweise ist im Anhang (Kapitel 11.2.1) beschrieben.

6.3.4.1 TPReaktion

Zur Vorbereitung der SSITKA wurde eine TPReaktion mit D₂O durchgeführt. Dazu wurde der Katalysator bei 400 °C unter 10 % (L L⁻¹) O₂ voroxidiert, eine Temperaturrampe mit 5 % (L L⁻¹) Acr, 10 % (L L⁻¹) O₂ und 3,5 % (L L⁻¹) Wasser gefahren und der Katalysator 30 min unter 10 % (L L⁻¹) O₂ reoxidiert. Während der nachfolgenden TPReaktion mit einer Heizrate von 10 K min⁻¹ von 100 °C auf 480 °C wurden 5 % (L L⁻¹) Acr, 10 % (L L⁻¹) O₂ und 3 % (L L⁻¹) D₂O dosiert.

Abb. 6-41 zeigt das Konzentrationsprofil der TPReaktion mit D₂O. Wie bereits aus dem Analog-Scan zu erkennen, wird über den gesamten Temperaturbereich **kein deuteriertes Acrolein** detektiert. Ab ca. 225 °C beginnt der Umsatz von Acrolein. Dabei wird zunächst deuterierte Acrylsäure gebildet, deren Konzentration bei 355 °C ihr Maximum erreicht. Die Bildung der unmarkierten Säure setzt bei etwa 25 °C höherer Temperatur ein und durchläuft bei 380 °C ihr Maximum. Die bei niedrigen Temperaturen vermehrte Bildung von markierter Acrylsäure könnte ein Hinweis darauf sein, dass Wasser direkt an der Bildung der Acrylsäure beteiligt ist und die Markierung nicht nur durch einen Isotopentausch der gebildeten Acrylsäure mit Wasser entsteht. Auch in der TPReaktion mit H₂¹⁸O wurde zunächst die markierte Acrylsäure detektiert. Hier liegt aber bereits das abreagierende Acrolein durch den Sauerstofftausch mit Wasser teilweise markiert vor.

Abb. 6-41 (b) zeigt im Vergleich die Volumenanteile von Acrolein und Sauerstoff und die Summe der Volumenanteile der Acrylsäure- (Acs und AcsD) und Wasserspezies (D₂O, HDO, H₂O) einer TPReaktion mit D₂O und einer TPReaktion mit H₂O. Bei der TPReaktion mit D₂O setzt der Acroleinumsatz etwas später ein und das Acrylsäuremaximum wird etwas früher erreicht. Insgesamt wird mehr Acrylsäure bei der TPReaktion mit H₂O gebildet.

¹⁸ Das per Massenspektrometer detektierte Masse/Ladungsverhältnis m/z wird im Folgenden kurz als Masse bezeichnet.

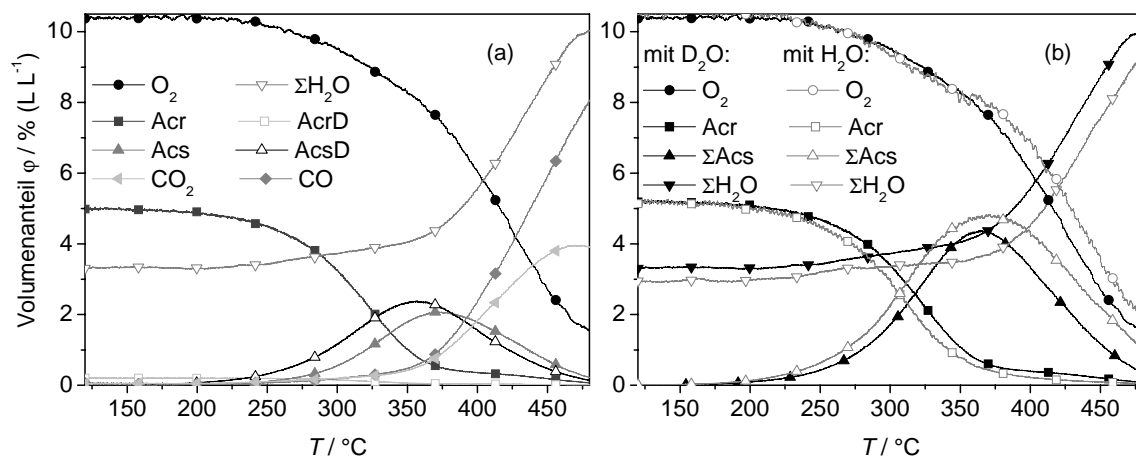


Abb. 6-41: a) Konzentrationsprofil der TPReaktion mit D₂O; 50 mg Mo₈V₂W_{1,5}O_x, $\beta = 10$ K min⁻¹. Feedzusammensetzung: 5 % (L L⁻¹) Acr, 10 % (L L⁻¹) O₂, 3 % (L L⁻¹) D₂O. b) Vergleich der Konzentrationsprofile von Acrolein und Acrylsäure in Gegenwart von D₂O und H₂O. (Die Linien stellen die ca. 1600 gemessenen Punkte dar, die Symbole dienen der besseren Visualisierung.)

Im Gegensatz zum Acroleinumsatz liegt der Sauerstoffumsatz bei der Messung mit D₂O höher, was zusammen mit dem geringeren Acroleinumsatz eine schlechtere Selektivität bezüglich Acrylsäure anzeigt.

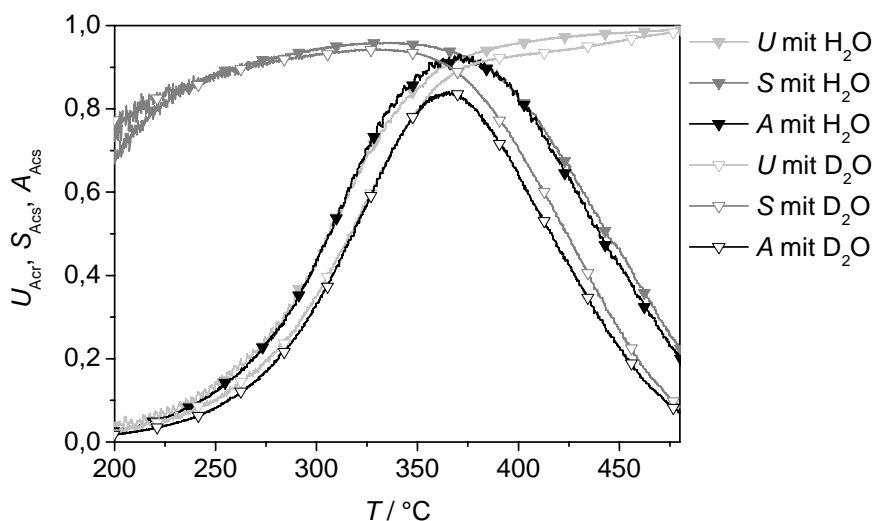


Abb. 6-42: Umsatz an Acrolein sowie Selektivität und Ausbeute bezüglich Acrylsäure aus den TPReaktionen mit H₂O (gefüllte Symbole) und D₂O (ungefüllte Symbole).

In Abb. 6-42 sind Umsatz, Selektivität und Ausbeute für die beiden in Abb. 6-41 vorgestellten TPReaktionen mit H₂O und D₂O verglichen. In Gegenwart von D₂O werden **geringere Umsätze und Selektivitäten** als in Gegenwart von H₂O erzielt, im Gegensatz

zu einem Experiment ohne Wasser ist aber immer noch eine deutliche Steigerung der Performance festzustellen (vgl. Kapitel 6.1.2., Abb. 6-7: Die maximale Ausbeute an Acrylsäure ohne Wasser im Feed beträgt weniger als 70 %.).

6.3.4.2 SSITKA

Die D₂O-SSITKA wurde bei 200, 255, 270, 285, 300, 315, 330 und 345 °C durchgeführt. Beim Sprung von H₂O auf D₂O wird eine große Menge HDO detektiert.

Um zu überprüfen, ob aus der gebildeten HDO-Menge die Menge an auf der Katalysatoroberfläche gebundenem Wasser bestimmt werden kann, wurde zunächst eine Leerrohrmessung durchgeführt. Im Leerrohrexperiment zeigt Wasser aber das gleiche Zeitverhalten, so dass eine Korrelation der entstehenden HDO-Menge mit OH-Gruppen auf der Oberfläche des Katalysators leider am bestehenden System nicht möglich ist.¹⁹

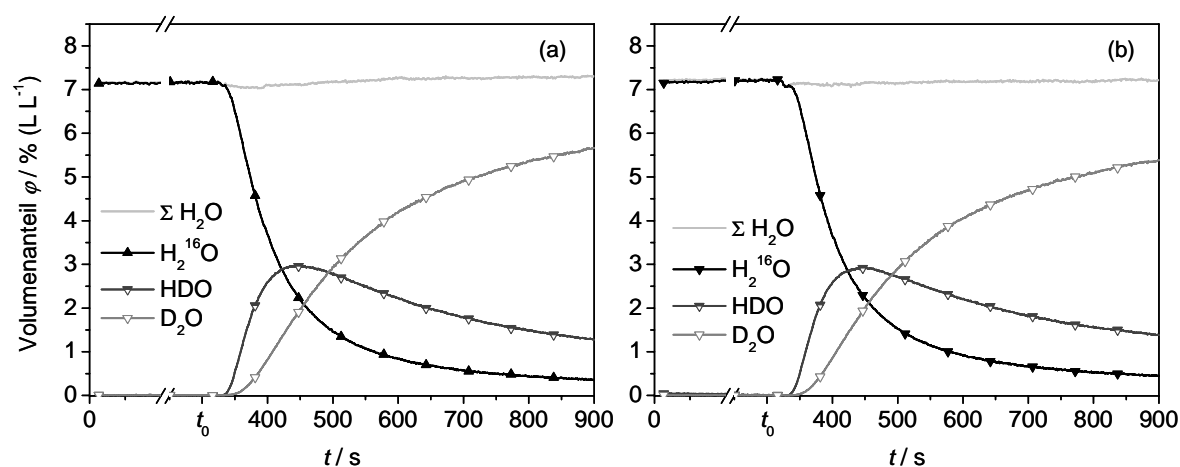


Abb. 6-43: Antwort auf den Sprung H₂O gegen D₂O bei 200 °C **a)** am Katalysator und **b)** im Leerrohr. Aus der gebildeten HDO Menge kann nicht auf die Wasserkonzentration an der Katalysatoroberfläche geschlossen werden. Der Aufbau des Massenspektrometers speichert offensichtlich eine große Menge an OH-Gruppen, deren Protonen langsam ausgetauscht werden.

Abb. 6-43 zeigt die nahezu identischen Konzentrationsverläufe eines H₂O-D₂O Sprungs bei 200 °C am Katalysator und im Leerrohr. Auch bei höheren Temperaturen ergeben

¹⁹ Die Anzahl an OH-Gruppen auf der Katalysatoroberfläche wurde in dieser Arbeit aus verschiedenen experimentellen Daten abgeschätzt. Die Details befinden sich im Abschnitt 11.2.2 des Anhangs.

sich keine signifikanten Veränderungen am Konzentrationsverlauf, was zeigt, dass sich HDO im Massenspektrometer bzw. in der dorthin führenden Quarzglaskapillare bildet. Das Zeitverhalten in der H_2^{18}O -SSITKA ist wesentlich kürzer, siehe Abb. 6-29, was darauf hindeutet, dass es sich um einen Protonentausch mit OH-Gruppen in der Quarzglaskapillare handelt, es werden kein adsorbiertes Wasser oder ganze OH-Gruppen verdrängt.

Abb. 6-44 zeigt das Konzentrationsprofil der SSITKA mit D_2O bei 270 °C. Acrylsäure entsteht nach dem Sprung in deuterierter Form. Der Wechsel von D_2O auf H_2O erfolgt langsam und es entsteht eine große Menge HDO. Die Summe aus Acrylsäure und deuterierter Acrylsäure sinkt nach dem Sprung von H_2O auf D_2O . Das Acrolein-Signal steigt. Wie die TPReaktion bereits gezeigt hat, geht der Acroleinumsatz in Gegenwart von D_2O leicht zurück. Die Sauerstoffkonzentration bleibt trotz geringerem Acroleinumsatz konstant, was wieder die geringere Selektivität in Gegenwart von D_2O zeigt (vgl. Abb. 6-42).

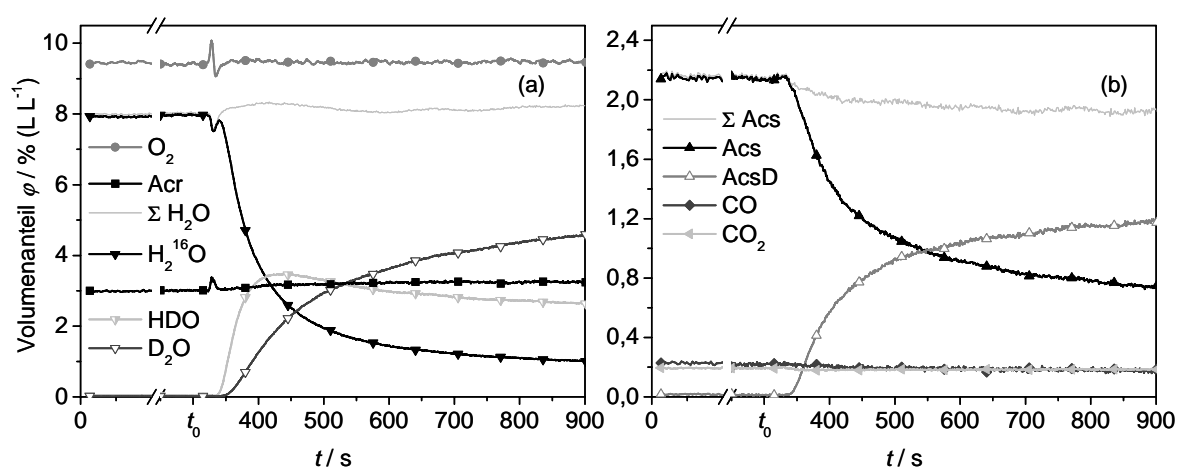


Abb. 6-44: SSITKA mit D_2O bei 270 °C. Nach 300 s wird H_2O sprunghaft gegen D_2O getauscht. **a)** Konzentrationsverlauf der Edukte Acr, O_2 , H_2O . **b)** Konzentrationsverlauf der Produkte Acrs, CO, CO_2 .

Im Falle der D_2O -SSITKA ist die Acrylsäure das einzige isotopenmarkierte Produkt. Abb. 6-45 zeigt die Relaxationszeiten und den Markierungsgrad als Verhältnis aus deuterierter Acrylsäure zu insgesamt gebildeter Acrylsäure.

Der Markierungsgrad der Acrylsäure sinkt mit steigender Temperatur, weil durch die Totaloxidation auch unmarkiertes Wasser entsteht, dessen Wasserstoff für die Bildung der

Acrylsäure bzw. den Tausch mit der Acrylsäure zur Verfügung steht. Die Relaxationszeit der Acrylsäure nimmt mit steigender Temperatur ab, d. h. der Einbau von D erfolgt mit steigender Temperatur schneller.

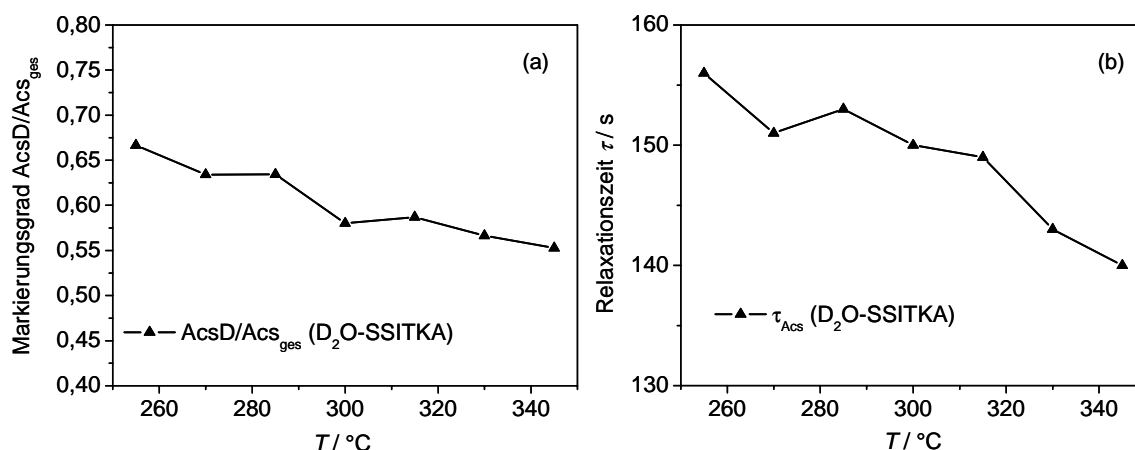


Abb. 6-45: Markierungsgrad (a) und Relaxationszeit (b) der Acrylsäure für die D_2O -SSITKA in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Linien dienen nur der besseren Visualisierung.

Der Tausch von Protonen zwischen Wasser und Acrylsäure erfolgt aber auch in der Gasphase wie ein Experiment im Leerrohr (siehe 6.3.5.3, Abb. 6-51) zeigt. Für diese Reaktion ist der Katalysator also nicht unbedingt erforderlich.

6.3.4.3 Kinetischer Isotopeneffekt

Sowohl die TPReaktion als auch die Isotopenaustauschexperimente zeigen einen Rückgang des Umsatzes in Gegenwart von D_2O anstatt H_2O . Die Selektivität geht ebenfalls zurück (vgl. Abb. 6-42). Demnach kann ein kinetischer Isotopeneffekt festgestellt werden, der zeigt, dass Wasser an einem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt beteiligt ist. Der gemessene Effekt von D_2O kann aufgrund der Kalibrierproblematik nicht vollständig quantifiziert werden, ein Artefakt kann aber ausgeschlossen werden. Das Massenspektrometer kann nicht auf die Komponenten HDO und deuterierte Acrylsäure kalibriert werden. Für beide Komponenten wurden die Kalibrierfaktoren der unmarkierten Spezies übernommen. Dass diese Annahme zu Fehlern führt, zeigt die C-Bilanz während der SSITKA, die nach dem Sprung auf D_2O größer wird (siehe Abb. 6-46). Auch die D-Bilanz während der TPReaktion wird mit

Bildung von deuterierter Acrylsäure größer und nimmt parallel zu deren Abnahme ebenfalls ab. Beides deutet darauf hin, dass die deuterierte Acrylsäure überkalibriert ist, d. h. es wird mehr Acrylsäure gemessen als tatsächlich vorhanden ist. In diesem Fall wäre der Rückgang von Aktivität und Selektivität aber noch ausgeprägter als gemessen.

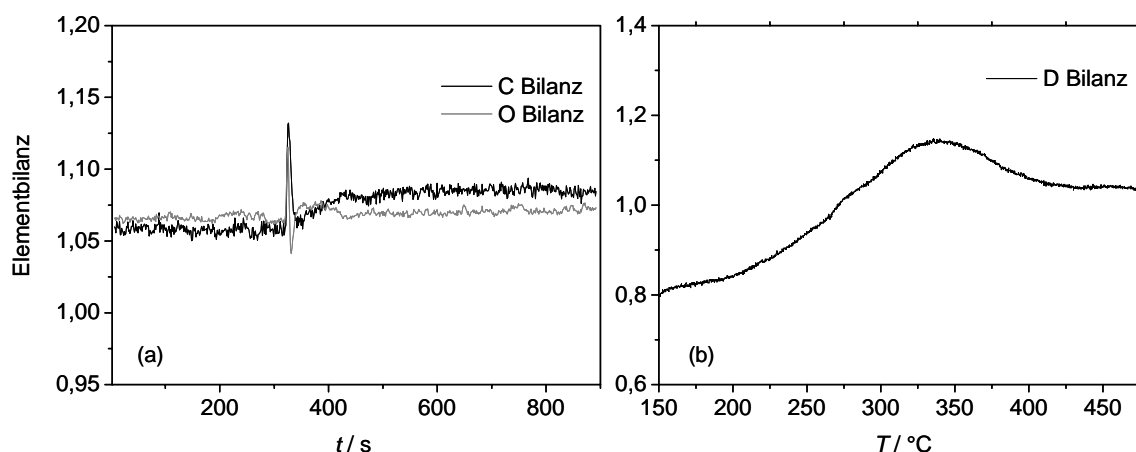


Abb. 6-46: Elementbilanz der D₂O SSITKA bei 345 °C (a), D-Bilanz während der TPReaktion mit D₂O (b). Die Bilanzverläufe deuten darauf hin, dass die deuterierte Acrylsäure, die nicht als Kalibrierstandard vorliegt, überkalibriert ist, d. h. mehr deuterierte Acrylsäure gemessen wird, als tatsächlich vorhanden ist.

Außerdem werden die Volumenanteile durch die Software des Massenspektrometers zum Ausgleich von Druckdifferenzen auf die Summe von 100 % normiert: Ist eine Komponente überkalibriert, wird ihre Konzentration auf Kosten anderer Komponenten hochgerechnet. Trotz dieser Unsicherheit bleibt festzuhalten, dass auch der Ionenstrom auf der Masse 56, also für Acrolein, der von Umrechnungs- und Normierungsfaktoren unberührt bleibt, nach dem Sprung ansteigt. Ein Anstieg des Ionenstroms durch Gesamtvolumenstromänderungen oder Druckschwankung kann über die Konstanz des Inertgasanteils (sowohl Ionenstrom als auch Konzentration) ausgeschlossen werden. D₂O selbst wurde kalibriert, und Unstimmigkeiten im Summensignal über alle Wasserspezies, die durch das nicht kalibrierte HDO kommen, sind klein.

Ein kinetischer Isotopeneffekt durch D₂O auf das Reaktionssystem kann also mit Sicherheit festgestellt werden, obwohl nicht auf alle durch die Reaktion entstehenden Isotopomere kalibriert werden kann. Eine Quantifizierung ist aus diesem Grund allerdings nicht möglich.

Zusammengefasst geben die D₂O-Messungen zwei Hinweise für den Mechanismus: Zum Einen zeigt die Tatsache, dass kein isopenmarkiertes Acrolein entsteht, dass der Austausch des Sauerstoffs im Acrolein ohne die H-Abstraktion erfolgt. Sobald die H-Abstraktion erfolgt ist, verläuft die Reaktion von Acrolein zu Acrylsäure oder den Totaloxidaionsprodukten nicht mehr reversibel. Zum Anderen muss bei der Entwicklung des Mechanismus berücksichtigt werden, dass in Anwesenheit von D₂O im Gegensatz zur Reaktion mit H₂O ein kinetischer Isopeneneffekt beobachtet wird, d. h. Wasser ist am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt beteiligt. Die dissoziative Adsorption von Wasser ist hierbei eine Möglichkeit: Bilden sich durch dissoziative Adsorption des Wassers Adsorptionsplätze für Acrolein aus und erfolgt diese dissoziative Adsorption von D₂O aufgrund der stabileren DO-Bindung (die Kraftkonstanten unterscheiden sich um den Faktor 1,4) langsamer, stehen weniger Adsorptionsplätze für Acrolein zur Verfügung und der Umsatz geht zurück. Der schnelle Sauerstoffaustausch zwischen Acrolein und Wasser bei niedrigen Temperaturen spricht allerdings dagegen, dass es sich hier um den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt handelt. Der Rückgang der Selektivität kann ebenfalls durch dieses Modell erklärt werden: Kommt der Isopeneneffekt durch eine geringere Anzahl von OH-Gruppen auf der Oberfläche zustande, existieren zwar weniger Adsorptionsplätze für Acrolein, es stehen aber mehr Sauerstoffzentren für die Totaloxidation zur Verfügung, die nicht durch Wasser belegt sind. Der Selektivitätsrückgang kann durch die absolut höhere Anzahl von Aktivzentren erklärt werden oder durch das Konzept der *site isolation* (vgl. Kapitel 3.2). OH-Gruppen sorgen für die Isolierung von für die Totaloxidation aktiven Bereichen. In Gegenwart von D₂O bilden sich weniger Hydroxylgruppen aus.

Die zweite Möglichkeit den Isopeneneffekt zu erklären ist, dass die Desorption des an die Oberfläche gebundenen Acrylats den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt. Muss dafür erst die Protonierung des Acrylatkomplexes durch eine benachbarte OH-Gruppe oder durch Wasser aus der Gasphase erfolgen, geht beim Tausch von H₂O gegen D₂O die Acrylsäurebildung zurück. Dass Acrylsäure in der TPReaktion mit D₂O zuerst in deuterierter Form entsteht, passt ebenfalls zu dieser Theorie: Die direkte Protonierung des Acrylats durch das hauptsächlich zur Verfügung stehende D₂O führt zu deuterierter Acrylsäure. Auch die Hinweise auf eine durch Wasser beschleunigte Desorption (siehe Sprungexperimente mit Wasser Abb. 6-8) ohne die Beeinflussung der Folgeoxidation durch Wasser entspricht dieser Modellvorstellung. Wird der Acrylsäurevorläufer nur

durch direkte Protonierung von der Oberfläche verdrängt und erfolgt diese in Gegenwart von D₂O langsamer, geht nicht nur der Umsatz an Acrolein zurück. Die Selektivität sinkt ebenfalls, weil der auf der Oberfläche verbleibende Acrylsäurevorläufer durch umliegenden Katalysatorsauerstoff totaloxidiert wird.

Wie groß der Isotopeneffekt k_H/k_D sein muss, wenn der gemessene Effekt auf die Gesamtreaktion durch entweder die Hydroxylgruppenbildung oder die Verdrängung der Acrylsäure von der Oberfläche kommt, wurde in Simulationen abgeschätzt. Dafür wurde die Software Presto verwendet, die im Kapitel 8 näher beschrieben wird.

Um das Verhältnis k_H/k_D für die Verdrängung des Acrylsäurevorläufers von der Oberfläche abzuschätzen, wurde das Modell „Desorption Acrylsäure“ (vgl. Kapitel 8.2.5 für eine detaillierte Modellbeschreibung) verwendet. Das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten für die Verdrängung des Acrylsäurevorläufers durch Wasser k_H zur Geschwindigkeitskonstante durch die Verdrängung mit D₂O müsste $k_H/k_D = 2,5$ betragen, um beim Sprung von H₂O auf D₂O den gemessenen Effekt auf das Reaktionssystem hervorzurufen.

Im Modell, das die Acroleinadsorption an Hydroxylgruppen beschreibt, wird im Adsorptionsschritt von Acrolein unter Bildung eines Acetals und bei der Adsorption von Wasser selbst eine OH-Bindung gebrochen. Das Modell ist in Kapitel 8.2.6 detailliert beschrieben. Betrachtet man nur die Adsorption von Acrolein müssten sich die k -Werte um den Faktor $k_H/k_D = 6,5$ unterscheiden, um den gemessenen Isotopeneffekt wiedergeben zu können. Betrachtet man nur die Adsorption von Wasser müsste sich die Adsorptionskonstante um den Faktor 1,4 verschieben. Der gemessene Effekt kann aber auch durch eine geringere Veränderung der k -Werte in beiden Schritten zustande kommen.

Fazit: In den Isotopenexperimenten mit D₂O wurde kein deuteriertes Acrolein gefunden. Die H-Abstraktion des Acroleins ist offensichtlich nicht reversibel und der Austausch von Sauerstoff im Acrolein erfolgt ohne H-Abstraktion. Acrylsäure entsteht nur in einfach deuterierter Form. In Gegenwart von D₂O wurde ein Isotopeneffekt festgestellt. Sowohl Umsatz als auch Selektivität sind geringer als in Gegenwart von H₂¹⁶O oder H₂¹⁸O. Der Isotopeneffekt kann entweder mit einer Verringerung der Anzahl an Hydroxylgruppen auf der Oberfläche oder durch eine erschwerte Verdrängung der Acrylsäure von der

Oberfläche durch deuteriertes Wasser erklärt werden, für beide Reaktionsschritte ist ein OH-Bindungsbruch notwendig.

6.3.5 Isotopenexperimente zum Einfluss von Wasser auf die Folgeoxidation

Zur weiteren Untersuchung des Einflusses von Wasser auf die unerwünschte Folgeoxidation der Acrylsäure wurden Isotopenaustauschexperimente mit Acrylsäure als Edukt und $^{18}\text{O}_2$, H_2^{18}O bzw. D_2O durchgeführt. Die sich dabei einstellenden Isotopenverhältnisse sollen mit den Isotopenverhältnissen der Acrylsäure aus der Acroleinoxidation verglichen werden und Informationen darüber liefern, inwieweit die Isotope direkt bei der Bildung der Acrylsäure eingebaut werden oder erst durch einen sekundären Isotopentausch²⁰ der Acrylsäure mit den angebotenen Isotopen entstehen.

6.3.5.1 SSITKA mit $^{18}\text{O}_2$

Eine $^{18}\text{O}_2$ -SSITKA mit Acrylsäure als Edukt wurde in Anwesenheit und Abwesenheit von Wasser bei jeweils 3 Temperaturen durchgeführt. Dosierte wurden 5 % (L L^{-1}) Acs und 10 % (L L^{-1}) O_2 bzw. 5 % (L L^{-1}) Acs, 10 % (L L^{-1}) O_2 , 3,5 % (L L^{-1}) H_2O . Im stationären Zustand wurde $^{16}\text{O}_2$ sprunghaft gegen $^{18}\text{O}_2$ getauscht. Wie zu erwarten, treten auch in diesem Fall Acrylsäure und die Totaloxidationsprodukte mit allen möglichen Isotopomeren auf. Der Umsatz von Acrylsäure beginnt erst, wie auch aus den TPReaktionsmessungen bekannt, bei ca. 320 °C. Unterhalb dieser Temperatur ist keine isotopenmarkierte Acrylsäure zu detektieren.

Abb. 6-47 zeigt im Vergleich die Konzentrationsprofile der SSITKA mit Acrylsäure als Edukt mit und ohne Wasserzusatz bei 375 °C. Da Wasser kaum einen Einfluss auf den Acrylsäureumsatz hat (siehe TPReaktion Kapitel 6.1.5), ist der Acrylsäureumsatz für die SSITKA mit und ohne Wasser bei gleicher Temperatur vergleichbar.

²⁰ Unter einem sekundären Isotopentausch versteht man den Isotopentausch eines Produktes am Katalysator, der durch Readsorption des Produktes an der Oberfläche nach dessen Bildung abläuft.

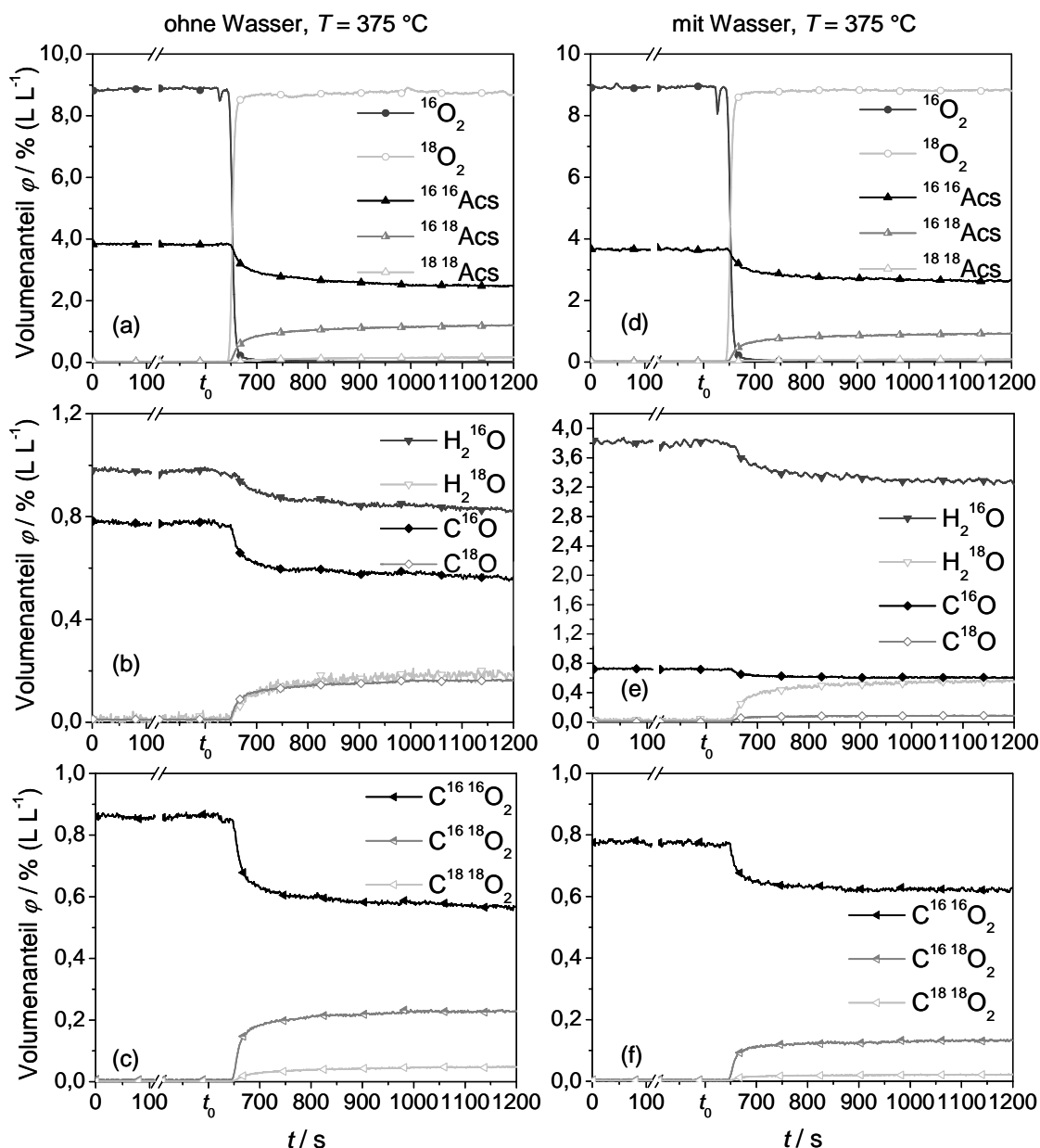


Abb. 6-47: Konzentrationsprofile der $^{18}\text{O}_2$ -SSITKA mit Acs (a-c) bzw. Acs und Wasser (d-f) bei 375 °C.

Besonders für den Verlauf der Relaxationskurven von Acrylsäure und CO_2 ist zu erkennen, dass wie bei der SSITKA mit Acrolein als Edukt die Konzentrationen der unmarkierten Komponenten in Gegenwart von Wasser weniger stark zurückgehen: Unmarkierter Sauerstoff aus dem Wasser wird in die Acrylsäure und die Oxidationsprodukte eingebaut.

Der Markierungsgrad aller Komponenten nach 10 min unter $^{18}\text{O}_2$ wird in Abb. 6-48 für die Messungen mit und ohne Wasser verglichen. Auch hier wird deutlich, dass die

Markierung in Gegenwart von Wasser (ungefüllte Symbole) kleiner ist, d. h. Sauerstoff aus dem zudosierten Wasser eingebaut wird.

Wie bei der Acroleinoxidation findet man für die SSITKA mit Acrylsäure ohne Wasser den höchsten Markierungsgrad für CO. CO₂ und Acrylsäure weisen etwa denselben Wert auf und liegen knapp unterhalb der Werte für CO. Durch Zudosieren von Wasser verschieben sich die Isotopenverhältnisse für alle Komponenten zu den unmarkierten Spezies.

Die Verschiebung ist für die Totaloxidationsprodukte stärker ausgeprägt. Bei der Messung mit Wasser weist die Acrylsäure den höchsten Markierungsgrad auf. Die Unterschiede zwischen den einzelnen Komponenten und vor allem die Unterschiede zwischen der Messung mit und ohne Wasser sind für die SSITKA mit Acrylsäure als Edukt weniger ausgeprägt als für die SSITKA mit Acrolein als Edukt. Nicht nur ist der Acrylsäureumsatz in An- und Abwesenheit von Wasser gleich, auch tauscht Acrylsäure weniger aktiv als Acrolein Sauerstoff mit dem zudosierten Wasser am Katalysator aus.

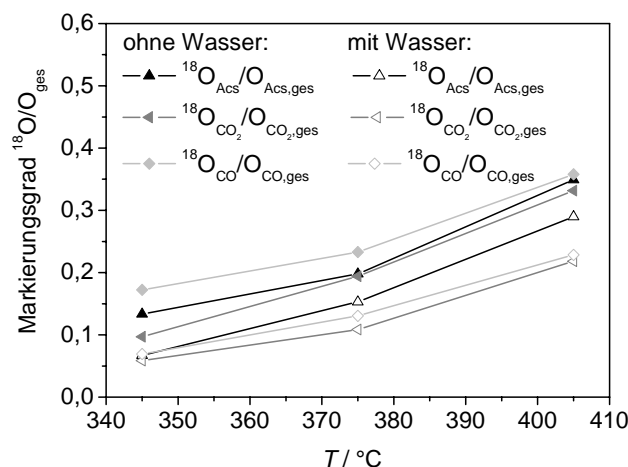


Abb. 6-48: $^{18}\text{O}_2$ -SSITKA mit Acrylsäure. Markierungsgrad nach 10 min unter $^{18}\text{O}_2$ in Gegenwart und Abwesenheit von Wasser bei der Totaloxidation von Acrylsäure.

Schon aus diesen Messungen ist deutlich zu erkennen, dass Acrylsäure zwar in der Lage ist Sauerstoff mit dem Festkörper zu tauschen und auch der Sauerstoff aus dem zudosierten Wasser eingebaut wird. Der größte Teil der Markierung der Acrylsäure und der Oxidationsprodukte erfolgt bei der Acroleinoxidation aber direkt durch den Tausch

des Acroleins oder bei der Bildung der Komponenten, nicht vorrangig durch einen sekundären Isotopentausch.

6.3.5.2 Isotopenaustauschexperimente mit H_2^{18}O

Isotopenaustauschexperimente mit H_2^{18}O wurden mit Acrylsäure als Edukt in einem Temperaturbereich zwischen 160 und 390 °C durchgeführt²¹. Wie Acrolein tauscht auch die Acrylsäure mit H_2^{18}O Sauerstoff in einem Temperaturbereich, in dem noch keine Reaktion stattfindet. Für die in diesem Kapitel dargestellten Isotopenaustauschexperimente existierte die Doppelspritzenpumpe noch nicht. Die Dosierung von H_2^{16}O über den eingesetzten Sättiger ließ sich nicht so präzise einstellen, wie die Dosierung von H_2^{18}O über die Spritzenpumpe. Nach dem Sprung wurde mehr Wasser dosiert, als vor dem Sprung.

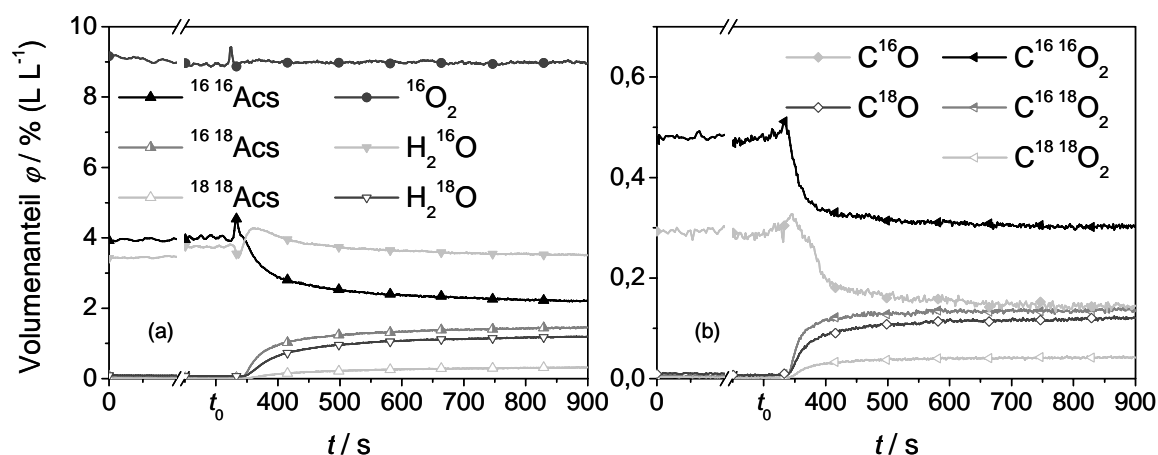


Abb. 6-49: Konzentrationsprofil des H_2^{18}O -Isotopentauschs mit Acs bei 360 °C.

Aber wie Abb. 6-49 zeigt, war während des gesamten Experiments die Sauerstoffkonzentration und somit der Umsatz konstant, obwohl die Wassermenge nach dem Sprung steigt. Schließlich hat Wasser keinen signifikanten Einfluss auf den Acrylsäureumsatz, wie bereits in der TPReaktion mit Acrylsäure gezeigt wurde.

²¹ Messungen mit Acrylsäure als Edukt wurden nicht bei Temperaturen unter 160 °C durchgeführt, um die Kondensation und Polymerisation von Acrylsäure in der Anlage zu vermeiden.

Abb. 6-49 zeigt das Konzentrationsprofil der H_2^{18}O -SSITKA mit Acrylsäure. Sowohl Acrylsäure als auch die Totaloxidaionsprodukte entstehen nach dem Sprung mit allen möglichen Isotopomeren. Das bestätigt das Ergebnis aus der $^{18}\text{O}_2$ -SSITKA mit Acrylsäure in Gegenwart und Abwesenheit von Wasser, dass Sauerstoff aus dem Wasser in alle Reaktionsteilnehmer eingebaut wird.

Es bestätigt sich aber auch, dass der Einfluss von Wasser auf die Acrylsäureoxidation relativ zur Acroleinoxidation klein ist: Während Acrolein bei 160 °C zu etwa 40 % markiert vorliegt, tauscht Acrylsäure nur 5 % seines Sauerstoffs gegen Sauerstoff aus dem zudosierten Wasser. Abb. 6-50 zeigt die Isotopenverhältnisse von Wasser und Acrylsäure aus der H_2^{18}O -SSITKA mit Acrylsäure bei den verschiedenen gemessenen Temperaturen.

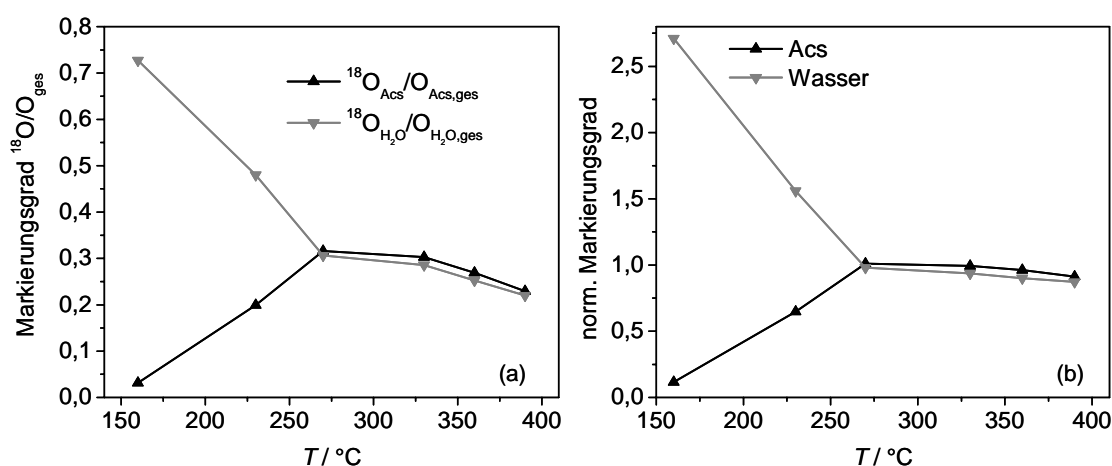


Abb. 6-50: Isotopenverhältnisse aus dem H_2^{18}O Isotopenaustauschexperiment mit Acs.

Der Markierungsgrad von Acrylsäure nimmt mit steigender Temperatur zu. Innerhalb des gemessenen Temperaturbereichs wird bei 260 °C der höchste Markierungsgrad gefunden, der mit einsetzendem und weiter steigendem Umsatz wieder abfällt. Der Grund hierfür ist, dass mit steigendem Umsatz auch mehr unmarkierter Sauerstoff aus der Gasphase in den Katalysator und somit in die Acrylsäure (und die Produkte) eingebaut wird.

6.3.5.3 Isotopenaustauschexperimente mit D₂O

Mit Acrylsäure als Edukt und D₂O wurde keine SSITKA durchgeführt. Um den Tausch von Acrylsäure und D₂O im stationären Zustand zu untersuchen, wurde folgendes Experiment durchgeführt: Der Katalysator wurde mit dem üblichen Temperaturprogramm (Voroxydation und zwei temperaturprogrammierte Reaktionen) eingefahren. Daraufgehend wurden 5 % (L L⁻¹) Acs, 10 % (L L⁻¹) O₂ und 3 % (L L⁻¹) D₂O dosiert, während die Temperatur stufenweise erhöht und jeweils bis zur Stationarität, mindestens aber 30 min gehalten wurde, um die Isotopenverhältnisse zu bestimmen. Danach wurde der nächste Temperatursollwert eingestellt. Außerdem wurde eine TPReaktion mit Acrylsäure und D₂O im Leerrohr durchgeführt.

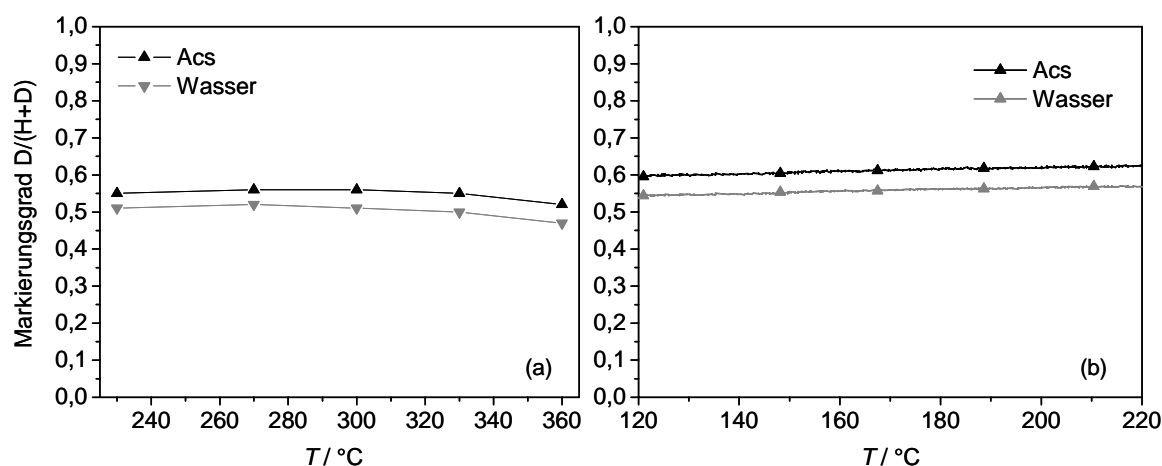


Abb. 6-51: Markierungsgrad von Acrylsäure und Wasser in Abhängigkeit von der Temperatur am Katalysator (a) und im Leerrohr (b). Der Austausch von Wasserstoff zwischen Wasser und Acrylsäure erfolgt auch in der Gasphase schnell, es stellen sich dieselben Isotopenverhältnisse wie am Katalysator ein. Die Temperaturabhängigkeit ist kaum ausgeprägt²².

Abb. 6-51 zeigt den Markierungsgrad von Acrylsäure und Wasser für die Temperaturtreppe (a) und den Markierungsgrad von Acrylsäure und Wasser für die TPReaktion im Leerrohr (b). Der Tausch von Protonen zwischen Acrylsäure und Wasser findet auch im Leerrohr statt. Es werden im Leerrohr und am Katalysator dieselben Isotopenverhältnisse gefunden. Die Temperaturabhängigkeit des Tauschs ist dabei sehr gering.

²² Die Messung ist nur für den unteren Temperaturbereich der Rampe gezeigt, da im weiteren Verlauf aufgrund apparativer Schwierigkeiten keine konstante Acrylsäuredosierung erfolgte. Die Messung wurde nicht wiederholt, da die qualitative Aussage, dass Acrylsäure und Wasser im Leerrohr ihr Proton tauschen, für die Beurteilung der in dieser Arbeit durchgeführten D₂O Messungen ausreicht.

Fazit: Wie bereits die temperaturprogrammierten Experimente zeigen die Isotopenaustauschexperimente mit Acrylsäure, dass die Folgeoxydation der Acrylsäure von Wasser kaum beeinflusst wird. Die $^{18}\text{O}_2$ - und H_2^{18}O -SSITKA zeigen zwar, dass Acrylsäure auch Sauerstoff der Carboxylgruppe mit dem zudosierten Wasser austauscht, aber in sehr viel geringerem Ausmaß als Acrolein. Es wird keine Umsatzsteigerung durch das Zudosieren von Wasser erzielt. Acrylsäure tauscht auch im Leerrohr mit Wasser Protonen aus, was die Experimente mit D_2O zeigen.

7 Mechanistische Überlegungen

In diesem Kapitel werden die aus den Messergebnissen (Kapitel 6) gewonnenen Informationen zusammengefasst. Aufbauend darauf und unter Berücksichtigung literaturbekannter Fakten werden einzelne Reaktionsschritte des Mechanismus der Acroleinoxidation abgeleitet, die im Rahmen der nachfolgenden Modellierung überprüft werden.

Aus den TP-Experimenten konnten folgende Informationen gewonnen werden:

- Der Zusatz von Wasser im Feed erhöht den Umsatz an Acrolein und die Selektivität zu Acrylsäure unter Reaktionsbedingungen.
- Der Wassereinfluss ist bei Temperaturen unter 350 °C besonders ausgeprägt.
- Bereits wenige Volumenprozent Wasser zeigen einen deutlichen Effekt, mit weiter steigender Konzentration an Wasser stagniert die Umsatzsteigerung.
- Wasser beeinflusst weder das Einfahrverhalten noch die Stabilität der Katalysatoren im betrachteten Temperatur- und Zeitfenster.
- Wasser erhöht die Aktivität aller getesteten Katalysatoren. In Gegenwart von Wasser zeigen Katalysatoren mit unterschiedlicher Zusammensetzung dieselbe Aktivitätsreihenfolge wie in Abwesenheit von Wasser.
- In Wassersprungexperimenten ist das Überspringen bzw. Unterschwingen in der Acrylsäurekonzentration beim Zu- bzw. Abschalten von Wasser zu beobachten.
- Die Gegenwart von Wasser bei der Reduktion des zuvor oxidierten Katalysators mit Acrolein erhöht die Acrylsäurebildung ebenfalls stark, besonders bei niedrigen Temperaturen.
- Die Regeneration eines mit Acrolein reduzierten Katalysators erfolgt in Gegenwart von Wasser bei niedrigerer Temperatur. Hierbei kann der Sauerstoffverbrauch durch Koksabbau und Reoxidation des Katalysators nicht eindeutig getrennt werden.
- Der Katalysator verkockt bei der Reduktion mit Acrylsäure in Anwesenheit von Wasser weniger stark.

-
- Die Folgeoxidation von Acrylsäure wird nicht durch die Anwesenheit von Wasser beeinflusst.
 - Acrylsäure beeinflusst nicht den Acroleinumsatz.

Aus den Ergebnissen der TP-Experimente ist ersichtlich, dass die Wirkungsweise des Wassers vielschichtig ist. Der zu entwickelnde Mechanismus muss in der Lage sein, den Einfluss von Wasser auf Umsatz und Selektivität der Acroleinoxidation zu beschreiben. Wenn Wasser dem Feed zugesetzt wird, muss die Bildungsgeschwindigkeit für Acrylsäure stark erhöht werden, ohne dass die Totaloxidation zurückgedrängt wird. Diese muss mindestens so schnell ablaufen wie ohne den Zusatz von Wasser, um die Experimente zu beschreiben.

So könnte Wasser z. B. zur Bildung neuer *Selektivzentren* führen. Dabei dürfen aber keine für die Totaloxidation aktiven Zentren blockiert werden.

Es ergeben sich auch Hinweise auf eine verminderte Verkokung. Dies würde zu einer höheren Anzahl von zugänglichen Aktivzentren führen. Eine deutliche Verminderung der Verkokung konnte allerdings nur in der TPReduktion mit Acrylsäure als Reduktionsmittel festgestellt werden. Unter den Reaktionsbedingungen der Acroleinoxidation ergab sich kein signifikanter Einfluss von Wasser auf die *Verkokung*, so dass sie als entscheidender Faktor für die positive Wirkung des Wassers ausgeschlossen werden kann.

Eine *beschleunigte Reoxidation* des Katalysators konnte nicht eindeutig belegt werden. Zwar findet die Regeneration eines reduzierten Katalysators in Gegenwart von Wasser bei niedrigerer Temperatur statt, der Sauerstoffverbrauchsspeak konnte aber nicht in Verbrauch durch Koksabbau und Verbrauch durch Reoxidation separiert werden. In der mathematischen Simulation muss der Einfluss einer beschleunigten Reoxidation geprüft werden. Durch die beschleunigte Reoxidation kann vermutlich die Umsatzsteigerung wiedergegeben werden, eine Steigerung der Selektivität kann aber nur erreicht werden, wenn die Selektivoxidation und die Totaloxidation mit unterschiedlichen Reaktionsordnungen bezüglich Sauerstoff ablaufen.

Auch die *konkurrierende Adsorption* von Acrylsäure und Wasser kann den Einfluss von Wasser nicht vollständig erklären: Wasser hat keinen Einfluss auf die

Folgeoxidation der Acrylsäure, müsste diese aber zurückdrängen, wenn die beiden Moleküle um dasselbe Adsorptionszentrum konkurrieren. Allerdings ergeben die Versuche starke Hinweise darauf, dass die Readsorption der Acrylsäure (und damit deren Folgeoxidation) an einem anderen Zentrum als die Oxidation des Acroleins (und somit die Bildung der Acrylsäure) stattfindet. Die im stationären Experiment sprunghaft zudosierte Acrylsäure beeinflusst den Umsatz von Acrolein nicht. Wenn beide Moleküle um dasselbe Aktivzentrum konkurrieren, muss der Umsatz von Acrolein in diesem Fall aber zurückgehen. Das sprunghafte Zudosieren von Wasser hingegen zeigt einen kurzzeitigen Anstieg der Acrylsäurekonzentration und somit eine Verdrängung bzw. *erleichterte Desorption* der Acrylsäure von der Katalysatoroberfläche. Möglicherweise ist für die Desorption der Acrylsäure die Protonierung des Acrylatkomplexes erforderlich und findet nur in Anwesenheit von Wasser statt.

Weitere entscheidende Details konnten aus den Isotopenaustauschexperimenten gewonnen werden:

- Die SSITKA mit $^{18}\text{O}_2$ in An- und Abwesenheit von Wasser zeigt, dass Sauerstoff aus dem Wasser in Acrolein und alle Oxidationsprodukte eingebaut wird.
- Die SSITKA mit $^{18}\text{O}_2$ in An- und Abwesenheit von Wasser zeigt, dass die Dosierung von Wasser zu kürzeren Relaxationszeiten aller Komponenten bei vergleichbarem Umsatz führt. Bei derselben Temperatur werden vergleichbare Relaxationszeiten und eine größere Oberflächenbedeckung in Gegenwart von Wasser gefunden.
- Der Einbau von Gasphasensauerstoff erfolgt nur über den Katalysator, d. h. der Katalysator muss erst reduziert und reoxidiert werden, bevor der markierte Sauerstoff in die Produkte und Acrolein eingebaut werden kann.
- Die SSITKA mit H_2^{18}O zeigt, dass Acrolein und Wasser bereits bei 90 °C direkt miteinander an der Katalysatoroberfläche Sauerstoff tauschen, ohne dass dieser erst in den Festkörper ein- und wieder ausgebaut wird.
- Sprungexperimente mit H_2^{18}O zeigen, dass Wasser auch in Abwesenheit aller anderen Komponenten Sauerstoff mit dem Katalysator tauscht. (Acrolein dagegen

ist bei niedrigen Temperaturen (90, 160 °C) nicht in der Lage den Festkörpersauerstoff für einen Tausch zu aktivieren.)

- Aus der Betrachtung der Anfangssteigungen der Relaxationskurven kann darauf geschlossen werden, dass Sauerstoff aus dem Wasser schneller als Sauerstoff aus der Gasphase in Acrolein und die Produkte eingebaut wird.
- In Experimenten mit D₂O wird ein kinetischer Isotopeneffekt festgestellt.
- In Experimenten mit D₂O werden kein deuteriertes Acrolein und keine mehrfach, sondern nur einfach deuterierte Acrylsäure gefunden. Deuterierte Acrylsäure wird auch im Leerrohrexperiment detektiert.

Dass alle Produkte Sauerstoff aus dem Wasser tragen und dass Sauerstoff aus dem Wasser schneller eingebaut wird als aus dem Gasphasensauerstoff, lässt sich im Prinzip durch den direkten Tausch des Acroleins mit Wasser erklären. Besonders die Tatsache, dass bereits bei 90 °C (und vermutlich auch bei niedrigeren Temperaturen, bei denen wegen möglicher Kondensation in der Anlage nicht gemessen werden konnte) der Tausch mit H₂¹⁸O beobachtet wird, spricht dafür, dass hier der Schlüssel zur Wirkung des Wassers liegt.

Für den Tausch von Acrolein und Wasser am Katalysator ist zunächst eine Wechselwirkung von Wasser mit dem Katalysator notwendig, die in Sprungexperimenten mit H₂¹⁸O in Abwesenheit aller anderen Komponenten beobachtet wurde. Die Ausbildung von Hydroxylgruppen auf der Oberfläche oxidischer Systeme ist trivial. Die Adsorption von Wasser und die Bildung von Hydroxylgruppen kann durch Koordination an ein exponiertes Kation oder dissoziativ an einer Anionenleerstelle und Oberflächensauerstoff erfolgen [Bie1991, Mer2008]. Der zweite Fall erlaubt als reversible Reaktion den Sauerstofftausch zwischen Wasser und dem Festkörper (vgl. Abb. 7-1):

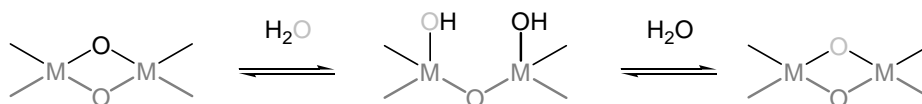


Abb. 7-1: Schematische Darstellung der Ausbildung von OH-Gruppen auf der Katalysatoroberfläche. Bei der reversiblen Reaktion kann der Sauerstofftausch zwischen Wasser und dem Katalysator erfolgen.

Der Tausch zwischen Acrolein und Wasser kann aus deren Reaktion miteinander in kondensierter Phase abgeleitet werden (siehe Abb. 7-2). Für Aldehyde ist in wässriger Lösung der Tausch des Carbonylsauerstoffs über die Hydratisierung möglich [Bül2000].

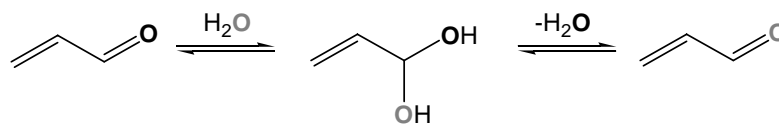


Abb. 7-2: Hydratisierung eines Aldehyds in Wasser am Beispiel von Acrolein. Bei der reversiblen Reaktion kann der Austausch des Carbonylsauerstoffs gegen Sauerstoff aus dem Wasser erfolgen.

Übertragen auf das hier vorliegende heterogene System wurde folgender Vorschlag entwickelt: Wasser adsorbiert dissoziativ an der Katalysatoroberfläche unter Ausbildung von Oberflächenhydroxylgruppen. Acrolein assoziiert an den auf der Oberfläche ausgebildeten OH-Gruppen. Der partiell positiv geladene Carbonylkohlenstoff wird vom Sauerstoff einer OH-Gruppe nucleophil angegriffen, es bildet sich ein Halbacetal.

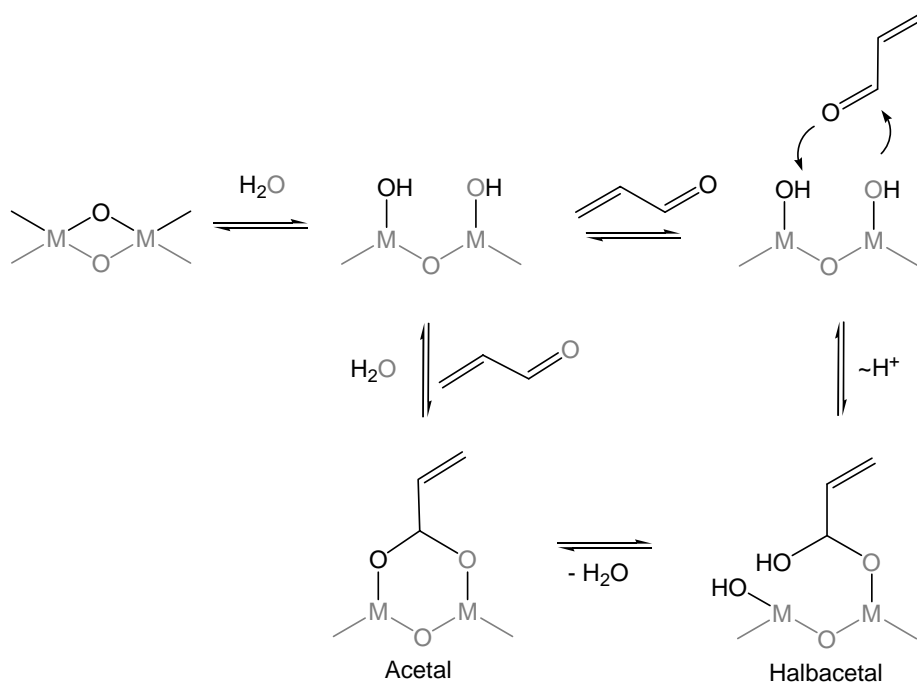


Abb. 7-3: Mechanismusvorschlag für den Sauerstofftausch zwischen Acrolein und Wasser am Mischoxidkatalysator.

Unter Abspaltung von Wasser bildet sich ein Oberflächenacetal aus. Die Reaktionen sind reversibel und das Acetal kann wieder durch Wasser von der Oberfläche verdrängt werden, dabei erfolgt der Austausch des Carbonylsauerstoffs. Für die Existenz der verschiedenen Intermediate in diesem Mechanismus gibt es Belege aus IR-spektroskopischen Untersuchungen [Kra2000]²³. Eine weitere Möglichkeit den Einfluss von Wasser zu erklären ist somit die erleichterte *Adsorption von Acrolein*. Durch die Ausbildung von OH-Gruppen stehen mehr Adsorptionsplätze auf der Oberfläche zur Verfügung. So kann durch Erhöhung der Wasserkonzentration der Umsatz zunächst gesteigert werden, mit weiter steigender Konzentration und Sättigung der Oberfläche stagniert die Umsatzsteigerung (vgl. Konzentrationsvariation in Kapitel 6.1.3). Die Selektivitätsverbesserung kann dadurch erklärt werden, dass die Adsorption von Wasser für die Totaloxidation aktive Zentren blockiert oder zumindest im Sinne der Site Isolation (vgl. Kap. 3.2) zu einer Begrenzung der Bereiche mit einem Überangebot an Sauerstoff führt.

Der Sauerstofftausch zwischen Acrolein und Wasser erfolgt ohne H-Abstraktion an der Carbonylgruppe, denn Acrolein wird in Messungen mit D₂O nicht deuteriert gefunden. Die H-Abstraktion ist dann der einleitende Schritt zur Acrylsäurebildung. Acrylsäure entsteht an demselben Aktivzentrum, an dem Acrolein adsorbiert und seinen Sauerstoff tauscht, deshalb entstehen Acrolein und Acrylsäure in der SSITKA mit demselben Markierungsgrad. Der in den D₂O-Experimenten beobachtete Isotopeneffekt zeugt von der Beteiligung einer OH- oder H-Beteiligung am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt. Zum einen könnte die Ausbildung der Hydroxylgruppen an der Oberfläche mit D₂O langsamer erfolgen. Dagegen spricht aber, dass der Austausch zwischen Acrolein und Wasser sehr schnell und schon bei niedrigen Temperaturen erfolgt. Vermutlich ist dies also nicht der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Möglicherweise kommt der gemessene Isotopeneffekt durch die Protonierung des durch H-Abstraktion an der Oberfläche gebildeten Acrylats durch Wasser bzw. Hydroxylgruppen zustande. Erst nach der Protonierung kann die Acrylsäure desorbieren. Dieser Fall würde auch das starke Ansteigen der Acrylsäurekonzentration in den H₂O-Sprungexperimenten und die gesteigerte Selektivität erklären. Hiergegen spricht wiederum, dass bei den D₂O-Messungen nicht nur die Acrylsäurebildung sondern auch die Totaloxidation

²³ In der Simulation müssen die diskutierten Zwischenstufen zu maximal einer Zwischenstufe - dem Acetal - zusammengefasst werden, da keine Messwerte für deren Konzentrationen existieren.

zurückgeht. Möglicherweise gehen die Totaloxidationsprodukte aber nur aufgrund der weniger gebildeten Acrylsäure und der somit in geringerem Maße ablaufenden Folgeoxidation zurück.

Aus den durchgeführten Experimenten wurden eine Reihe mechanistischer Details abgeleitet und vier Punkte herausgearbeitet, die den Einfluss von Wasser ganz oder teilweise erklären können. Diese möglichen Ursachen für die Wirkung von Wasser, nämlich die *Bildung von Selektivzentren*, die *beschleunigte Reoxidation des Katalysators*, die *beschleunigte Desorption der Acrylsäure* von der Katalysatoroberfläche und die *verstärkte Adsorption von Acrolein* werden im folgenden Modellierungskapitel einzeln betrachtet und bewertet.

8 Mathematische Modellierung

In Kapitel 7 wurden die aus den verschiedenen transienten Experimenten gewonnenen Informationen zusammengetragen und alternative Möglichkeiten herausgearbeitet, die den Einfluss von Wasser ganz oder teilweise erklären können. Mit Hilfe der mathematischen Simulation sollen die verschiedenen Modelle bewertet werden.

Für die Beschreibung der transienten Experimente sind wegen der Orts- und Zeitabhängigkeit der Konzentrationen partielle Differentialgleichungen erforderlich. Zur Lösung dieser Differentialgleichungssysteme und für die Parameterschätzung zur Anpassung des Modells an die Messwerte wurde die Software „Presto-Kinetics“ verwendet. Eine Beschreibung des PDE-Solvers und des Parameterschätzers von Presto-Kinetics findet sich im Anhang (siehe 11.3). In den folgenden Unterkapiteln wird zunächst das Reaktormodell mit den verschiedenen notwendigen Rand- und Anfangsbedingungen beschrieben. In den Abschnitten 8.2.3 bis 8.2.6 folgen die verschiedenen Reaktionsmodelle mit den Simulationsergebnissen.

8.1 Reaktormodell

Die mathematische Modellierung konzentriert sich auf die Isotopenaustauschexperimente, weil diese den höchsten Informationsgehalt bereitstellen. Die Isotopenaustauschexperimente wurden in einem Rohrreaktor (Integralreaktor) durchgeführt; hierbei durchwandert ein Konzentrationssprung das Katalysatorbett und erzeugt so einen Konzentrationsgradienten. Partielle Differentialgleichungen (PDEs – *partial differential equations*) können einen solchen Konzentrationssprung als Funktion der Zeit und des Orts beschreiben [Hap1990, Die1992, Nib1995]. Dabei werden neben den Reaktionen auch Konvektion und Dispersion der gasförmigen Komponenten berücksichtigt.

Betrachtet wird ein isotherm betriebener Rohrreaktor, der von der Reaktionsmischung durchströmt wird. Für den realen Rohrreaktor wird ausgehend vom idealen Strömungsrohr mit Pfropfenströmung und idealer Vermischung im Rohrquerschnitt ein dispersiver Term in axialer Richtung eingeführt. Eine Position innerhalb des Rohres wird durch die axiale Koordinate x ausgedrückt. Zum Zeitpunkt t_0 wird am Reaktoreingang x_0 eine Komponente gegen sein Isotopomer getauscht, ohne die Gesamtkonzentration von

markierter plus unmarkierter Spezies zu verändern. Der Anteil an markierter und unmarkierter Spezies wird bis zur Stationarität der Markierung verfolgt. Dabei ist zu beachten, dass Oberflächenintermediate im Katalysatorbett fixiert sind, während die gasförmigen Komponenten die Schüttung passieren.

Die Konzentration $c_i(x,t)$ einer beliebigen Komponente i an der Position x zum Zeitpunkt t in einem Reaktionsnetz mit j Reaktionen ergibt sich dann aus der allgemeinen Stoffbilanz:

$$\underbrace{\frac{\partial c_i}{\partial t}} = \underbrace{-w \cdot \frac{\partial c_i}{\partial x}} + \underbrace{D_{\text{ax}} \cdot \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2}} + \underbrace{\sum_j v_{i,j} r_{V,j}} \quad \mathbf{8-1}$$

Akkumulations – Konvektions – Dispersions – Reaktionsterm

c_i : Konzentration der Komponente i / mol L⁻¹

D_{ax} : axialer Dispersionskoeffizient / m² s⁻¹

$v_{i,j}$: stöchiometrischer Koeffizient der Komponente i in der Reaktion j

$r_{V,j}$: volumenbezogene Reaktionsgeschwindigkeit / mol s⁻¹

w : Strömungsgeschwindigkeit / m s⁻¹

t : Zeit / s

x : axiale Position in der Katalysatorschüttung / m

Es handelt sich um eine partielle Differentialgleichung 2. Ordnung. Dabei ist $r_{V,j}$ die Reaktionsrate in der j -ten Reaktion bezogen auf das Leerraumvolumen V_L (s. Kapitel 8.1.1). Sie hängt in der Regel von den Konzentrationen der einzelnen Stoffe i ab. Außerdem werden Konvektion (mit der Annahme: $w \neq f(x)$) und Dispersion in Richtung der axialen Koordinate x betrachtet.

8.1.1 Bezugsgrößen

Die Reaktionsgeschwindigkeiten r_j sind den IUPAC-Richtlinien entsprechend definiert als Änderung der Stoffmenge bezogen auf den stöchiometrischen Koeffizienten pro Zeiteinheit. Um die Berechnungen nicht auf extensive Variablen stützen zu müssen, wird die Reaktionsgeschwindigkeit üblicherweise in Relation zur Größe des Reaktionssystems gesetzt, was in der heterogenen Katalyse i. d. R. die Masse, die Oberfläche oder das

Volumen des Katalysators bzw. der Katalysatorschüttung ist. Bei Verwendung der Stoffmengenkonzentration c als Maß für die Konzentration der Reaktanten in der fluiden Phase ist es sinnvoll, eine volumenbezogene Reaktionsgeschwindigkeit r_V bzw. $r_{V,j}$ einzuführen. Diese wird in Analogie zu homogenen Systemen als Quotient aus der absoluten Reaktionsgeschwindigkeit und dem Reaktionsvolumen definiert. Bei einem heterogenen System (Katalysator mit konstanter Korngrößenverteilung und Schüttdichte) ist das tatsächliche Reaktionsvolumen proportional zum Leerraumvolumen V_L (inkl. Poren und Zwischenkornvolumen) der Schüttung, so dass dieses als Bezugsgröße gewählt werden kann [Dro2002]. Das Leerraumvolumen V_L ergibt sich aus dem Katalysatorvolumen V_K und der Porosität ε_S einer Schüttung mit dem Volumen V_S nach Gl. 8-2:

$$V_L = \varepsilon_S \cdot V_S = \frac{\varepsilon_S}{1 - \varepsilon_S} \cdot V_K \quad 8-2$$

V_L : Leerraumvolumen / m³

V_S : Gesamtvolumen der Katalysatorschüttung / m³

V_K : Katalysatorvolumen / m³

ε_S : Porosität

Dabei ist ε_S der Anteil des Leerraumvolumens (V_L) am Gesamtvolumen (V_S) der Schüttung:

$$\varepsilon_S = \frac{V_L}{V_S} \quad 8-3$$

Die Verwendung des Leerraumvolumens als Bezugsgröße ermöglicht es, direkt mit den bekannten Anfangskonzentrationen für Gasphasen-Komponenten zu rechnen, d. h. die Konzentrationen in der Gasphase müssen nicht auf andere Bezugsvolumina umgerechnet werden. Dabei ist wie schon bei der Auswertung der TPReaktionsmessungen (siehe Abschnitt 5.4) zu beachten, dass der Gesamtvolumenstrom durch Stoffmengenänderungen während der Reaktion beeinflusst wird. Bei den Isotopenexperimenten wurde eine Volumenänderung von maximal 0,8 % berechnet. Deshalb kann in guter Näherung

Volumenbeständigkeit und damit eine über die Schüttung konstante Strömungsgeschwindigkeit w angenommen werden.

Für am Katalysator auftretende Spezies (z. B. Aktivzentren oder Adsorbate) bzw. den Katalysator selbst ergeben sich die zugehörigen Konzentrationen nach Gl. 8-4 aus ihrer Stoffmenge n_i bezogen auf das Leerraumvolumen der Katalysatorschüttung:

$$c_i = \frac{n_i}{V_L} \quad 8-4$$

Im Gegensatz zu den gasförmigen Reaktanten ist die Verweilzeit der am Katalysator auftretenden Spezies als unbegrenzt ($\tau \rightarrow \infty$) anzusetzen. Damit ist für diese Spezies der Konvektions- und Dispersionsterm in der Stoffbilanzgleichung gleich Null.

8.1.2 Temperaturabhängigkeit von Konzentration und Strömungsgeschwindigkeit

Unter isobaren Versuchsbedingungen sind die Gasvolumina und damit die Strömungsgeschwindigkeiten, Konzentrationen und Verweilzeiten temperaturabhängig, was bei der Modellierung berücksichtigt werden muss. Dies kann, wie im Folgenden gezeigt wird, durch Anwendung des idealen Gasgesetzes geschehen.

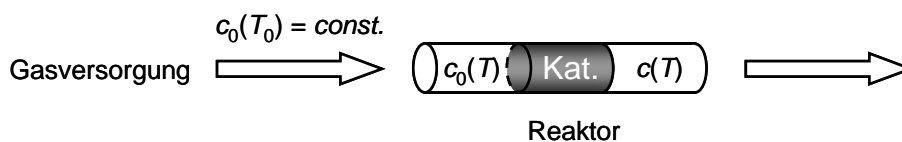


Abb. 8-1: Temperaturabhängigkeit der Konzentration.

Das Schema in Abb. 8-1 zeigt die für die Beschreibung der Temperaturabhängigkeit relevanten Größen. Dabei gilt für die Konzentration:

$$c_0(T) = c_0(T_0) \cdot \frac{T_0}{T}$$

8-5

Auch die Temperaturabhängigkeit der Strömungsgeschwindigkeit muss beachtet werden:

$$w(T) = w(T_0) \cdot \frac{T}{T_0}$$

8-6

Die Konzentrationen der Festkörperspezies zeigen keine Temperaturabhängigkeit, zum Einen aufgrund des fehlenden Konvektions- und Dispersionsterms, zum Anderen weil das Bezugsvolumen, das Leerraumvolumen des Katalysators, konstant ist. Das schließt selbstverständlich nicht aus, dass deren Kinetik temperaturabhängig ist.

8.1.3 Verweilzeit

Damit bei der SSITKA nur die intrinsische Kinetik gemessen wird, ist dem experimentellen Aufbau besondere Aufmerksamkeit zu widmen. Ein Konzentrationsprung ist in der Praxis keine perfekte Dirac- δ -Funktion. Die mathematische Beschreibung erfordert daher eine empirische Anpassung an die Kurve durch einen Dispersionsterm, der die Rückvermischung und sonstige Zeitverzögerungen, wie z. B. bei der Messwerterfassung, außerhalb des Reaktors bzw. der Katalysatorschüttung berücksichtigt.

Die Peripherie kann dabei als eine Folge von Volumenelementen betrachtet werden, deren Verweilzeitbeitrag sich aus ihrem Volumen und dem Volumenstrom ergibt. Abb. 8-2 zeigt die verschiedenen Teilstränge I bis VI der Anlage, in Tab.8-1 sind den Teilsträngen die Verweilzeitbeiträge zugeordnet. Der Teilstrang der Gasversorgung, durch den Sauerstoff zudosiert wird (I), hat aufgrund des geringen Volumenstroms von 2 mL min^{-1} einen besonders großen Einfluss. Insgesamt ergibt sich eine Gesamtverweilzeit von ca. 39 s für den Bereich zwischen Sauerstoff-Umschaltung und Katalysatorschüttung (I bis III).

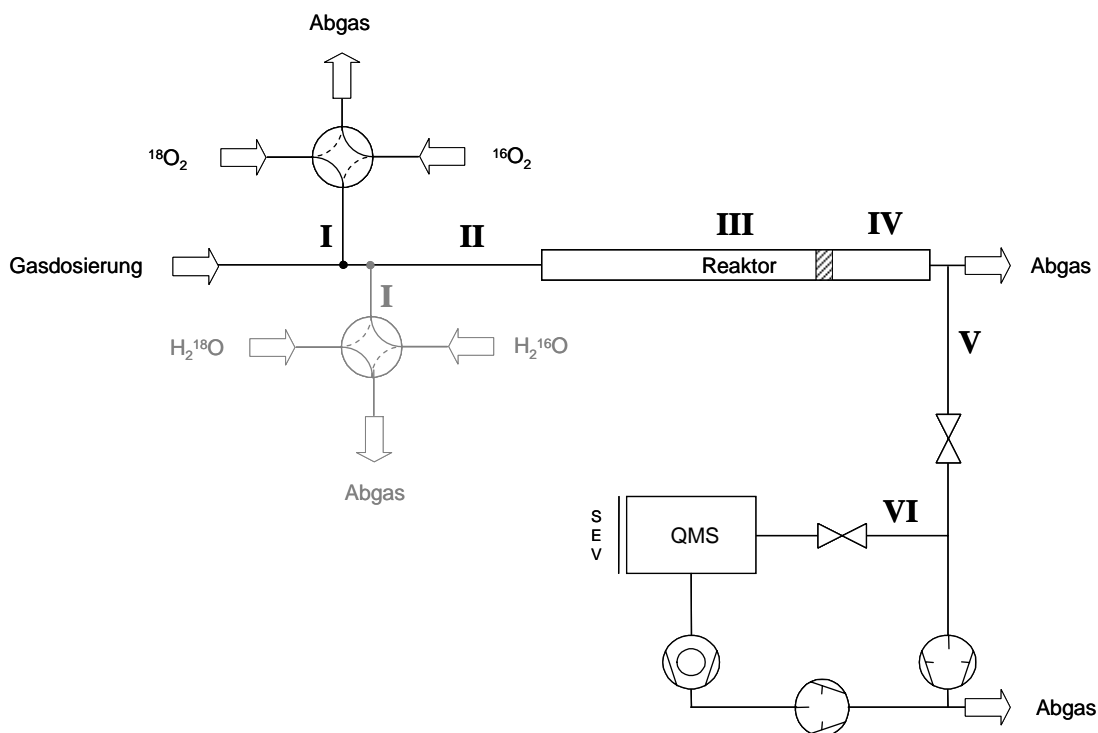


Abb. 8-2: Verweilzeitelemente der Peripherie.

Die Verweilzeitelemente I und II unterscheiden sich für die $^{18}\text{O}_2$ -SSITKA und die H_2^{18}O -SSITKA. Die Dosierung von isotonenmarkiertem Wasser erfolgt in einen Trägergasstrom mit ca. 7 mL min^{-1} , das T-Stück zur Vereinigung dieses Volumenstroms mit dem Acrolein und Sauerstoff führenden Strom erfolgt dicht vor dem Reaktor. Ab der Katalysatorschüttung gelten für beide Experimente, die mit dem gleichen Gesamtvolumenstrom durchgeführt wurden, wieder dieselben Bedingungen.

An die Katalysatorschüttung schließt sich ein Element mit einer Verweilzeit von ca. 12 s an, das von den Reaktionsprodukten durchlaufen wird (IV und V). Letztes Element ist die MS-Analytik (VI), über deren Verweilzeitverhalten bis zum SEV-Detektor als Endpunkt keine präzisen Angaben gemacht werden können. Es ist jedoch anzunehmen, dass diese Verweilzeit durch das Hochvakuum und die damit verbundenen hohen Gasgeschwindigkeiten als gering eingestuft werden kann.

Tab.8-1: Verweilzeitelemente der Peripherie (vgl. Abb. 8-2).

	L / m	d_i / mm	$\dot{V} / \text{mL min}^{-1}$
$\text{I}_{^{18}\text{O}_2}$	0,25	1,9	2
$\text{I}_{\text{H}_2^{18}\text{O}}$	0,60	1,9	7
$\text{II}_{^{18}\text{O}_2}$	1,18	1,9	20
$\text{II}_{\text{H}_2^{18}\text{O}}$	0,55	1,9	20
III	0,20	4,0	20
Katalysatorschüttung			
IV	0,10	4,0	20
V	1,00	1,9	20
VI	≈ 0	≈ 0	≈ 0

Die Abweichung des Sprungs von der idealen Sprungfunktion resultiert also hauptsächlich aus Verweilzeitelementen vor und hinter dem Reaktor, so dass die gemessene Sprungfunktion nicht exakt der Funktion entspricht, die auf den Katalysator wirkt. Für die mathematische Beschreibung solcher gekoppelten Verweilzeit-Elemente muss das Ausgangssignal eines Elements als Eingangssignal des folgenden Elements angesetzt werden. Dessen Ausgangssignal ist die Integralkombination aus der Eingangsfunktion mit der Verweilzeit-Verteilungsfunktion des Elements. Elemente, in denen keine Reaktion stattfindet lassen sich zu einer Funktion zusammenfassen und kommutativ behandeln, da alle Verweilzeitelemente durch lineare Differentialgleichungen beschrieben werden können [Sto1988, Sha1997]. Die Verweilzeitelemente von Leitungssystem und Analytik werden dementsprechend zu einem Verweilzeitelement zusammengefasst, dessen Ausgangssignal als Eingangssignal für die Reaktionszone (Katalysatorschüttung) angesetzt wird. Der zusammengefasste Bereich wird als Volumenelement mit einer Verweilzeit τ_v betrachtet, dessen Verweilzeitverhalten – genau wie der Reaktor – mit einem Dispersionsmodell beschrieben werden kann

[Bae2006]. Die oben eingeführte allgemeine Stoffbilanz für ein reales Rohr mit Dispersion vereinfacht sich aufgrund des ausbleibenden Reaktionsterms für die Peripherie (Leitungssystem der Länge L_v) zu:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -w_v \cdot \frac{\partial c_i}{\partial x_v} + D_{ax,v} \cdot \frac{\partial^2 c_i}{\partial x_v^2} \quad 8-7$$

Die Lösung dieser Gleichung zur Ermittlung der Antwortfunktion eines solchen nichtidealen Rohres auf eine Sprungfunktion am Eingang erfolgt numerisch. Da eine Unstetigkeit (Rechteckpuls) für den PDE-Solver eine nahezu unüberwindbare Hürde darstellt, wurde der Dirac-Sprung in diesem Fall durch eine halbe Gaußkurve mit sehr geringer Standardabweichung σ approximiert, um den Sprung differenzierbar zu machen [Kam2007b]. Aufgrund des kleinen Leerraumvolumens in der Katalysatorschüttung ($V_L = 5,08 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3$) und der ebenfalls geringen axialen Dispersion in diesem Bereich ($D_{ax} \approx 2 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$) weichen die Sprungantworten am Ein- und Ausgang der Reaktionszone kaum voneinander ab. Die axiale Dispersion im Leitungssystem wurde durch empirische Anpassung an den experimentellen Kurvenverlauf (von Sauerstoff) ermittelt ($D_{ax,v} \approx 4,5 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$) [Kam2007b].

8.1.4 Randbedingungen ($x = 0, x = L$)

Um partielle Differentialgleichungen zu lösen, sind Randbedingungen notwendig. Über eine Randbedingung vom Typ "Dirichlet" kann die Konzentration einer Komponente am Reaktoreingang $x = 0$ als Konstante oder abhängig von der Zeit vorgegeben werden:

$$c_i(0, t) = c_{i,0} \quad 8-8$$

Sobald Dispersion eine Rolle spielt, ist der Dirichlet-Randbedingung besondere Aufmerksamkeit zu widmen. Der Eingangsstrom in den Reaktor ist so eingestellt, dass sich am Anfang des Rohres eine bestimmte Konzentration ergibt (Gl. 8-8). Dabei wird allerdings vernachlässigt, dass direkt nach Eintritt in den Reaktor Dispersion herrscht, die

den Eingangswert verändert. In diesem Fall und für diese Arbeit ist eine Danckwerts-Randbedingung mit der Strömungsgeschwindigkeit w und dem axialen Dispersionskoeffizienten D_{ax} zu bevorzugen:

$$\frac{\partial c_i(0,t)}{\partial x} = -\frac{w}{D_{ax}}(c_{i,0}(t) - c_i(0,t)) \quad 8-9$$

Hierin ist $c_{i,0}(t)$ die Konzentration im anströmenden Frischgas (bei $x \rightarrow -\infty$) und $c_i(0,t)$ die Konzentration im Eingangsquerschnitt der Katalysatorschüttung. Die Bedingung besagt, dass die Differenz der Konvektionsströme, $w \cdot c_{i,0}(t) - w \cdot c_i(0,t)$, gleich ist dem Dispersionsstrom durch den Eingangsquerschnitt, $-D_{ax}(\partial c_i / \partial x)_{x=0}$, längs des dort schon ausgebildeten Konzentrationsgefälles (vgl. Abb. 8-3) [Wic1975]. Für den Grenzfall $D_{ax} \rightarrow 0$ liegt die Dirichlet Randbedingung vor.

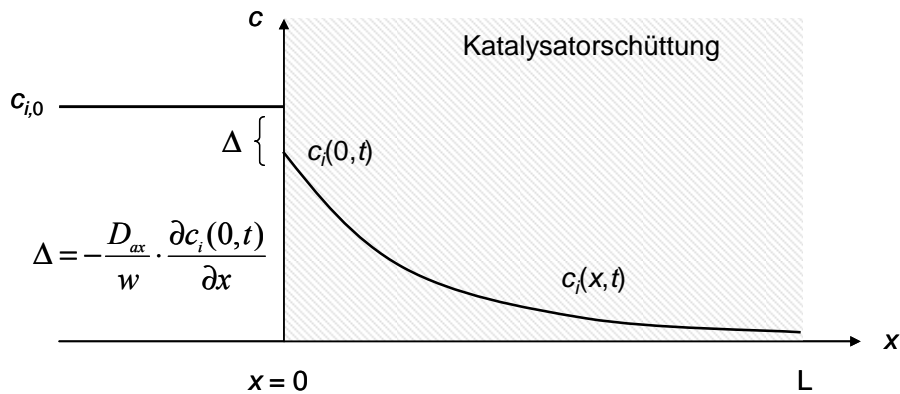


Abb. 8-3: Konzentrationsprofil am Reaktoreingang (Katalysatorschüttung) unter Berücksichtigung der axialen Dispersion.

Für den am Reaktoreingang sprunghaft getauschten Sauerstoff ergibt sich folgende Randbedingung:

$$\frac{\partial c_{16O_2,v}(0,t)}{\partial x_v} = \begin{cases} -\frac{w_v}{D_{ax,v}} \cdot (c_{16O_2,0} - c_{16O_2,v}(0,t)) & \text{für } t \leq t_0 \\ -\frac{w_v}{D_{ax,v}} \cdot \left[\exp\left(\frac{-(t-t_0)^2}{2 \cdot \sigma^2}\right) \cdot c_{16O_2,0} - c_{16O_2,v}(0,t) \right] & \text{für } t > t_0 \end{cases} \quad 8-10$$

$$\frac{\partial c_{18O_2,v}(0,t)}{\partial x_v} = \begin{cases} 0 & \text{für } t \leq t_0 \\ -\frac{w_v}{D_{ax,v}} \cdot \left[\left(c_{16O_2,0} - \exp\left(\frac{-(t-t_0)^2}{2 \cdot \sigma^2}\right) \cdot c_{16O_2,0} \right) - c_{18O_2,v}(0,t) \right] & \text{für } t > t_0 \end{cases} \quad 8-11$$

Die Gesamtdauer der $^{18}O_2$ -SSITKA beträgt 1200 s. Der sprunghafte Tausch von $^{16}O_2$ auf $^{18}O_2$ erfolgt zum Zeitpunkt $t_0 = 600$ s und wird durch eine Gaussfunktion am Eingang des Leitungssystems (R_v) approximiert. Die Übergabe an den Reaktor R, der die Katalysatorschüttung enthält, erfolgt mit den Randbedingungen:

$$c_{16O_2,v} \Big|_{x_v=x_{v,max}} = c_{16O_2} \Big|_{x=0} \quad 8-12$$

$$c_{18O_2,v} \Big|_{x_v=x_{v,max}} = c_{18O_2} \Big|_{x=0} \quad 8-13$$

Unter Berücksichtigung axialer Dispersion ($D_{ax} \neq 0$) wird darüber hinaus eine zweite Randbedingung benötigt. Diese beschreibt i. d. R. den Austritt aus dem Rohr über eine Ableitung. Eine typische Kondition ist die so genannte Neumann-Randbedingung:

$$\frac{\partial c_i(x,t)}{\partial x} \Big|_{x=L} = 0 \quad 8-14$$

Um eine Unstetigkeit am Reaktorausgang zu vermeiden, wurde allerdings nicht wie in Gl. 8-14 die erste, sondern die zweite Ableitung gleich Null gesetzt, so dass kein horizontaler Konzentrationsverlauf erzwungen wird sondern sich lediglich die Steigung am Reaktorausgang nicht ändert:

$$\left. \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} \right|_{x=L} = 0$$

8-15

8.1.5 Anfangsbedingungen ($t = 0$)

Zum Zeitpunkt $t = 0$ muss ein Profil $c_i(x, 0)$ vorgegeben werden. In dieser Arbeit wurde dabei

$$c_i(x, 0) = c_{i,0}$$

8-16

gesetzt, um ein konstantes Profil in x und gleichzeitig eine Konsistenz zwischen Anfangsbedingung und Randbedingung zu erreichen. D. h. zum Zeitpunkt $t = 0$, ist die Konzentration aller gasförmigen Komponenten über den Reaktor konstant und entspricht ihrer Konzentration im Eingangsstrom.

8.2 Reaktionsmodelle

8.2.1 Potenzansatz für Geschwindigkeitsgesetze

Für komplexe Reaktionen, insbesondere in der heterogenen Katalyse, ist in den seltensten Fällen der Reaktionsmechanismus mit allen Elementarschritten bekannt. Außerdem erfordert eine quantitative Anpassung des Modells an experimentelle Daten, dass auch alle Spezies bzw. Zwischenstufen, die Teil des Reaktionsmechanismus sind, messtechnisch erfasst werden. Fehlende Daten können hier nur in begrenztem Umfang durch geeignete Annahmen ersetzt werden. Oftmals werden deshalb formalkinetische Geschwindigkeitsansätze für die Beschreibung einer Reaktion herangezogen. Mehrere nicht im Detail bekannte Elementarschritte werden dabei zu einer Bruttoreaktion zusammengefasst. In dieser Arbeit wurden Potenzansätze der Form

$$r_{V,j} = k_j(T) \cdot \prod_i c_i^{n_{i,j}}$$

8-17

verwendet. Dabei ist k_j die Geschwindigkeitskonstante der j -ten Reaktion, deren Temperaturabhängigkeit durch den Arrheniusansatz beschrieben wird:

$$k_j(T) = k_{0,j} \cdot \exp\left(-\frac{E_{a,j}}{R \cdot T}\right) \quad \mathbf{8-18}$$

8.2.2 Vorgehensweise

In Kapitel 7 wurden die aus den Messungen erhaltenen Informationen zum Mechanismus der Mischoxid-katalysierten Acroleinoxidation zusammengetragen. In der Modellierung sollen die verschiedenen möglichen Ursachen für den Einfluss von Wasser näher betrachtet werden. Hierzu werden verschiedene Modelle aufgebaut, in denen Wasser an einer bestimmten Stelle in den Mechanismus eingreift.

Die Ursachen, die in den Modellen unterschieden werden, sind:

- die Bildung von Aktivzentren,
- die Beschleunigung der Reoxidation des Katalysators,
- die beschleunigte Desorption der Acrylsäure sowie
- die verstärkte Adsorption von Acrolein.

Um den Einfluss von Wasser auf Umsatz, Selektivität und die Bildungsgeschwindigkeiten der Oxidationsprodukte zu beurteilen, wird für jedes Modell wie folgt vorgegangen:

1. Die kinetischen Parameter werden an die stationären Werte der SSITKA mit $^{18}\text{O}_2$ ohne Wasser angepasst.
2. Mit diesen angepassten Geschwindigkeitskonstanten wird die Reaktion simuliert, wenn Wasser im Feed zugesetzt ist. Hierbei werden dieselben kinetischen Parameter eingesetzt, die in der Parameterschätzung der SSITKA ohne Wasser (1.) gefunden wurden. Ein geeignetes Modell sollte die Auswirkung der Wasserdosierung (zumindest qualitativ) beschreiben können.
3. Die simulierten Konzentrationen aus 1. und 2. werden untereinander und mit den entsprechenden Messdaten verglichen. Ist das Modell für den stationären Teil der Messung nicht in der Lage, die Erhöhung des Umsatzes und der Selektivität bei

gleichzeitiger Erhöhung der Acrylsäurebildungsgeschwindigkeit und leichter Erhöhung der Totaloxidationsgeschwindigkeit wiederzugeben, wird das Modell verworfen.

4. Die Modelle, die die genannten Kriterien erfüllen, werden weiterhin auf ihre Veränderung der Relaxationszeiten und Isotopenverhältnisse durch die Zugabe von Wasser überprüft. Die vollständigen Messungen der SSITKA mit $^{18}\text{O}_2$ (also der Isotopensprung von $^{16}\text{O}_2$ auf $^{18}\text{O}_2$ und die Relaxation des Systems in Gegenwart und Abwesenheit von Wasser) werden simuliert. Hierbei werden dieselben kinetischen Parameter eingesetzt, die in der Parameterschätzung für den stationären Teil der Messung (siehe 1.) gefunden wurden. Für die Messungen mit und ohne Wasser werden dieselben kinetischen Parameter eingesetzt, d. h. Änderungen in den Konzentrationsverläufen resultieren nur aus der größeren Menge an zudosiertem Wasser und nicht aus einer Veränderung der kinetischen Parameter.

5. Mit den Modellen, die in der $^{18}\text{O}_2$ -SSITKA auch den Trend der Isotopenverhältnisse und Relaxationszeiten zwischen den Messungen mit und ohne Wasser beschreiben können, wird zusätzlich noch die H_2^{18}O -SSITKA simuliert. Hier werden wiederum dieselben kinetischen Parameter eingesetzt, die unter Punkt 1 ermittelt wurden.

In den Modellen wurde nur jeweils ein möglicher Effekt berücksichtigt und nicht Kombinationen (z. B. nur beschleunigte Desorption der Acrylsäure von der Oberfläche *oder* nur beschleunigte Reoxidation des Katalysators, aber nicht beschleunigte Desorption der Acrylsäure *und* beschleunigte Reoxidation des Katalysators). Außerdem wurden alle Modelle so aufgebaut, dass der Reaktionsschritt, in dem Wasser seinen Einfluss nimmt, auch *nur* mit Wasser abläuft. Z. B. erfolgt in dem Modell, in dem Wasser die Reoxidation des Katalysators beschleunigt, die Reoxidation des Katalysators nicht nur *schneller* an mit Wasser belegten Redoxzentren sondern ausschließlich an solchen. Das bedeutet, dass in (fast) allen Modellen die Anwesenheit von Wasser zwingend notwendig ist, um Acrolein überhaupt umzusetzen. Dazu genügt es, dass der Katalysator anfänglich OH-Gruppen trägt. Durch die Totaloxidation wird dann weiteres Wasser gebildet. In dieser Arbeit wurde auch für die Messungen „ohne Wasser“ ein geringer Eingangsstrom an Wasser ($0,05\% (\text{L L}^{-1})$) definiert, der der gemessenen Konzentration im Eingangsstrom entspricht und aus dem eingesetzten Acrolein stammt, welches noch Spuren von Wasser enthält.

Als Basis dient das Modell von Kampe [Kam2007b]. Hier reagiert Acrolein an der teilweise reduzierten Katalysatoroberfläche zur Acrylsäure. Mit weiterem Katalysatorsauerstoff kann Acrolein zu den Totaloxidaionsprodukten umgesetzt werden. In einer reversiblen Austauschreaktion tauscht Acrolein seinen Sauerstoff mit dem Katalysator an denselben Zentren, an denen auch die Selektiv- und die Totaloxidation ablaufen. Die durch die Reaktion entstandenen Sauerstoffleerstellen werden durch Gasphasensauerstoff reoxidiert. Das Modell von Kampe berücksichtigt außerdem den sekundären Sauerstofftausch zwischen Acrylsäure und dem Katalysator und die Beteiligung des Bulksauerstoffs an der Reaktion. Das Modell kommt ohne die Beschreibung eines Oberflächenintermediats auf der Katalysatoroberfläche aus. Wasser wird hier nur als Produkt berücksichtigt und geht nach der Bildung durch die Totaloxidation keine weiteren Reaktionen mit dem Katalysator oder anderen Reaktionsteilnehmern ein (siehe dazu auch Kapitel 3.2, Abb. 3-5). In den geleisteten Vorarbeiten wurden mit Hilfe der mathematischen Modellierung von SSITKA-Experimenten die Konzentration von aktiven Oberflächenzentren und die Konzentration von beteiligtem Bulksauerstoff abgeschätzt. Für den in dieser Arbeit eingesetzten Katalysator mit der formalen Zusammensetzung $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{1,5}\text{O}_x$ wurden die Konzentration des Bulksauerstoffs zu $2,7 \text{ mol L}^{-1}$ und die der Oberflächenzentren zu $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ ermittelt. Diese Werte wurden in dieser Arbeit übernommen. Als Reduktionsgrad des Katalysators wurden 10 % angenommen.

Das PDE System beinhaltet das Verweilzeitverhalten in den Rohrleitungen (Index V) und im Reaktor, den Konzentrationssprung an Sauerstoff (bzw. Wasser) und die verschiedenen chemischen Reaktionen. Dafür werden zwei Reaktoren (R_V : Rohrleitungen, R: Katalysatorschüttung) in Reihe geschaltet. Alle gasförmigen Komponenten Acr , ^{18}Acr , $^{16}\text{O}_2$, $^{18}\text{O}_2$, H_2^{16}O , H_2^{18}O , ^{1616}Acs , ^{1618}Acs , ^{1818}Acs , CO , CO_2 haben einen Dispersions- und einen Konvektionsterm, die Katalysatorspezies $(\)_S$, $(\)_B$, $(^{16}\text{O})_S$, $(^{16}\text{O})_B$, $(2^{1616}\text{OH})_S$, $(^{1618}\text{O})_S$, $(^{18}\text{O})_B$, $(2^{1618}\text{OH})_S$, $(2^{1818}\text{OH})_S$ nicht, d. h. ihre Verweilzeit im Reaktor ist unbegrenzt. Die Rand- und Anfangsbedingungen wurden bereits in den Abschnitten 8.1.4 und 8.1.5 beschrieben. Die eingesetzte Software Presto-Kinetics ist modular aufgebaut, so dass neue Schritte (wie z. B. Dispersion oder Reaktionsschritte) einfach hinzugefügt werden können. Die Basisgrößen für die Modellierung sind in Tab. 8-2 aufgelistet.

Tab. 8-2: Basisgrößen für die Modellierung.

Größe	Wert	Größe	Wert
m_{Kat}	$5 \cdot 10^{-5} \text{ kg}$	T_0	293,15 K
ρ_{Kat}	2000 kg m^{-3}	p_0	101325 Pa
ε_{S}	0,67	\dot{V}_0	$3,33 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$
V_{L}	$5,05 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3$	R	$8,31441 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
D_{ax}	$2 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	$D_{\text{ax,v}}$	$4,5 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$
L	0,006 m	L_{v}	2,8 m
w_0	$3,9 \cdot 10^{-2} \text{ m s}^{-1}$	w_{v}	$5,6 \cdot 10^{-2} \text{ m s}^{-1}$

Basierend auf den beschriebenen Vorarbeiten wurden verschiedene Reaktionsmodelle ausgearbeitet und im Rahmen einer Modelldiskriminierung bewertet. Die aus den Experimenten abgeleiteten Informationen, auf denen die Modelle aufbauen, sind in Kapitel 7 diskutiert. In den folgenden Abschnitten werden die verschiedenen Modelle vorgestellt. Zu Beginn jedes Abschnitts findet sich eine Kurzbeschreibung des Modells mit der tabellarischen Zusammenstellung der Reaktionsschritte mit Formelbildern. Danach werden die Ergebnisse der Simulation bzw. des Fits vorgestellt. Am Ende jeden Abschnitts befinden sich die Reaktionsgleichungen des PDEs. Im Abschnitt 8.4 werden die Ergebnisse der verschiedenen Modelle abschließend zusammengefasst und diskutiert.

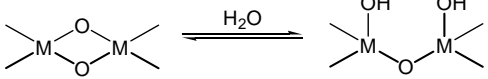
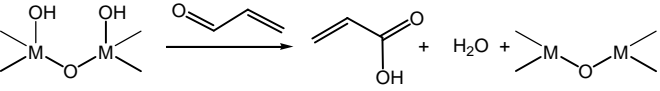
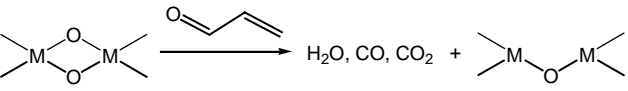
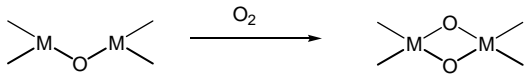
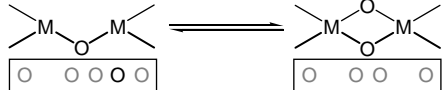
8.2.3 Wasser führt zur Bildung der selektiven Reaktionszentren

Modell „Selektivzentren“

(Kurzbeschreibung): *Acrolein reagiert an mit Wasser belegten Aktivzentren zu Acrylsäure. Für die Totaloxidation werden vier Fälle unterschieden:*

- Acrolein reagiert mit Aktivzentren, die nicht mit Wasser belegt sind, zu den Totaloxidationsprodukten (Parallelreaktion).*
- Acrylsäure reagiert mit Aktivzentren, die nicht mit Wasser belegt sind, zu den Totaloxidationsprodukten (Folgeoxidation)*
- Es laufen sowohl die Parallel- als auch die Folgeoxidation ab.*
- Die Totaloxidation von Acrolein erfolgt wie die Selektivoxidation an den mit Wasser belegten Zentren.*

Tab. 8-3a: Beschreibung des Modells „Selektivzentren“ anhand der im Modell implementierten Kinetikschritte und Formelbilder mit Totaloxidation nach Fall a).

An der Katalysatoroberfläche bilden sich durch Adsorption von Wasser OH-Gruppen aus.	
$[O]_S + H_2O \leftrightarrow [2OH]_S$	
An den Hydroxylgruppen reagiert Acrolein selektiv zu Acrylsäure, dabei wird Wasser wieder frei und ein reduziertes Zentrum bleibt zurück.	
$[2OH]_S + Acr \rightarrow Acs + H_2O + []_S$	
a) Nicht von Wasser belegte Sauerstoffzentren reagieren mit Acrolein zu den Totaloxidationsprodukten.	
$4 [O]_S + Acr \rightarrow 3 CO + 2 H_2O + 4 []_S$ $7 [O]_S + Acr \rightarrow 3 CO_2 + 2 H_2O + 7 []_S$	
Die reduzierten Zentren werden durch Sauerstoff aus der Gasphase reoxidiert.	
$[]_S + 0,5 O_2 \rightarrow [O]_S$	
Die Beteiligung des Bulksauerstoffs wird durch folgende Reaktion beschrieben:	
$[]_S + [O]_B \leftrightarrow [O]_S + []_B$	

Das Modell beschreibt in einfacher Weise die in TPReaktion und SSITKA beobachtete Selektivitäts- und Umsatzerhöhung. Die Bildung von Acrylsäure an den Hydroxylgruppen (vgl. Tab. 8-3a) ist die Bruttoreaktion für den in Abb. 7-3 gezeigten Teilmechanismus. Tab. 8-3a beschreibt das Modell mit den in Presto eingepflegten Reaktionsschritten und den entsprechenden Formelbildern zur Veranschaulichung. Für die Totaloxidation wurden vier verschiedene Fälle betrachtet, die im Folgenden ebenfalls diskutiert werden.

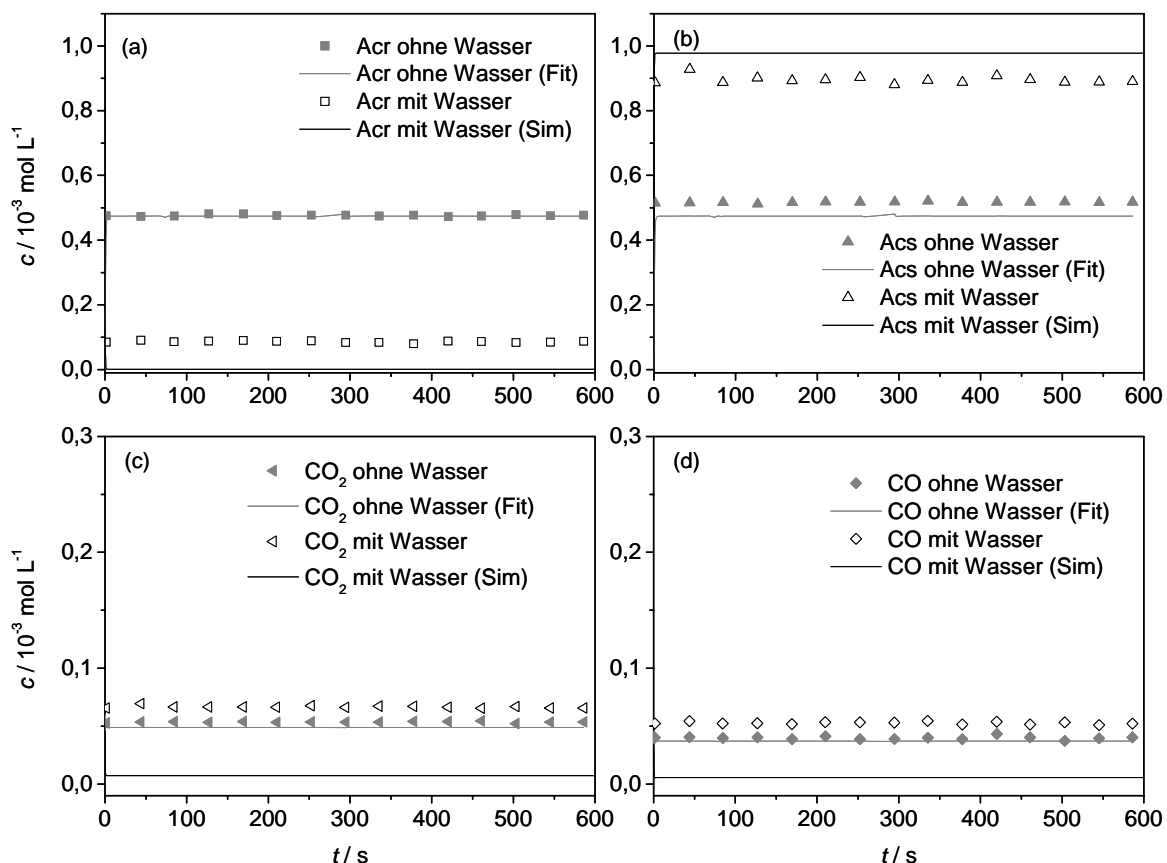


Abb. 8-4: Modell „Selektivzentren“, a) Parallelreaktion. Ergebnis der Simulation (Sim) der stationären Werte mit Wasser bei $T = 330^\circ\text{C}$ mit den k -Werten, die durch die Anpassung (Fit) des Modells an die Messung ohne Wasser bei $T = 330^\circ\text{C}$ erhalten wurden.

Abb. 8-4 zeigt das Ergebnis der Parameterschätzung zur Anpassung der kinetischen Parameter an die Messung ohne Wasser und die Simulation der Messung mit Wasser. Für beide Simulationen wurden dieselben kinetischen Parameter verwendet. Das Modell gibt die **Umsatzsteigerung** durch Wasser wieder, aber die Bildungsgeschwindigkeit der **Totaloxida**tion **geht zurück**, was der Beobachtung im Experiment widerspricht. Die Acrolein- und Acrylsäurekonzentrationen werden recht gut getroffen. Die Totaloxidation nimmt aber in der Simulation mit Wasser ab. Der Grund dafür ist, dass die Oxidationszentren durch Wasser belegt sind und so nicht mehr für die Totaloxidation zur Verfügung stehen.

Das Modell muss so verändert werden, dass in Gegenwart von Wasser nicht nur die Selektivoxidation sondern auch die Totaloxidation beschleunigt abläuft. Eine Möglichkeit ist, die Totaloxidation nicht als Parallelreaktion ausgehend von Acrolein sondern als Folgeoxidation der Acrylsäure zu formulieren.

Da durch die Anwesenheit von Wasser mehr Acrylsäure gebildet wird, werden durch deren **Folgereaktion** auch mehr Totaloxidationsprodukte entstehen. Hierbei wird folgendes Ergebnis erhalten:

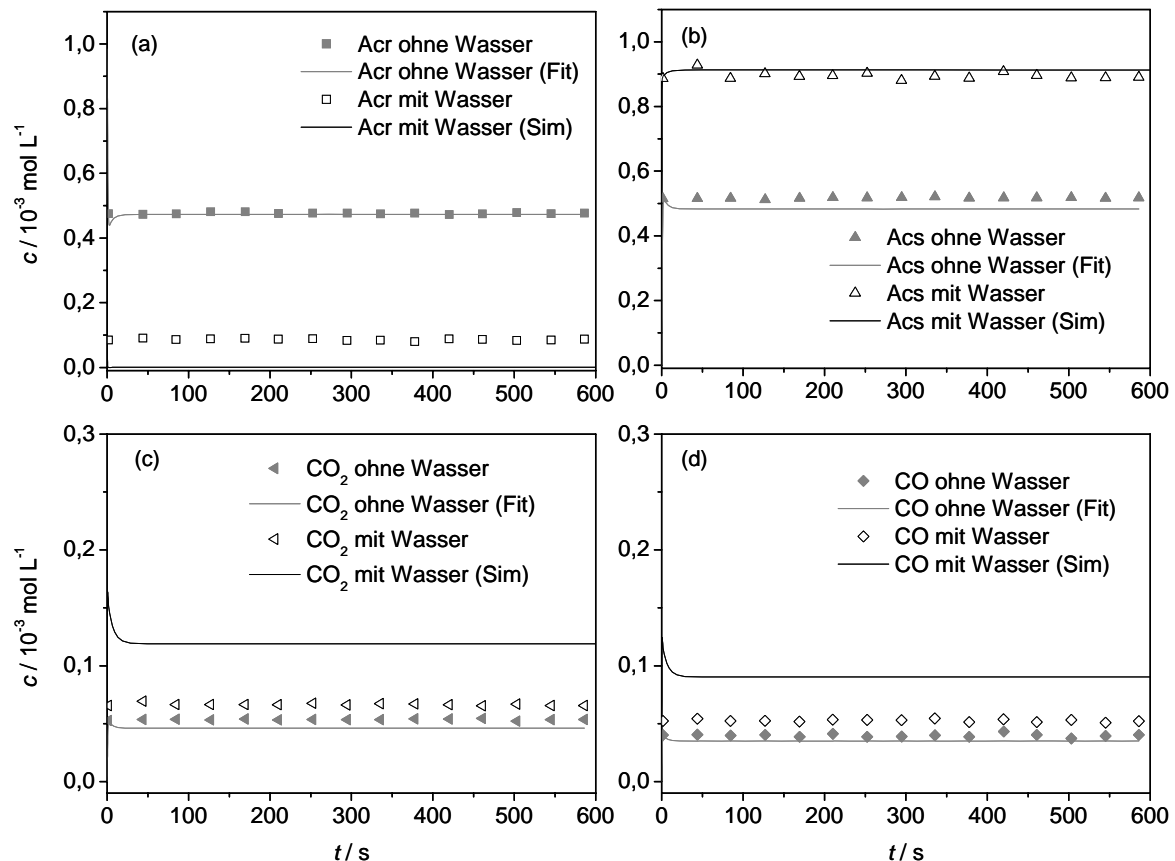
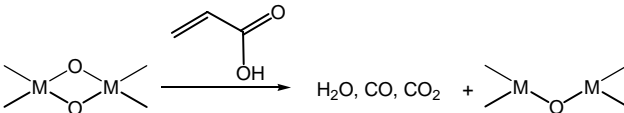


Abb. 8-5: Modell „Selektivzentren“, b) Folgereaktion. Ergebnis der Simulation der stationären Werte mit Wasser bei $T = 330\text{ °C}$ mit den k -Werten, die durch die Anpassung des Modells an die Messung ohne Wasser bei $T = 330\text{ °C}$ erhalten wurden.

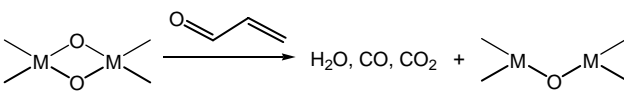
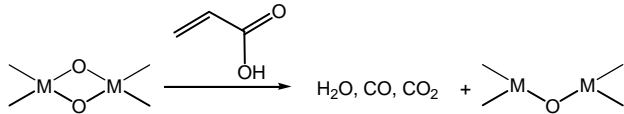
Die Acrylsäure- und Acroleinkonzentration werden gut getroffen. Der Trend der Zugabe von Wasser bezüglich der Totaloxidation wird vom Modell ebenfalls korrekt beschrieben. Die **Umsatzsteigerung** wird also wiedergegeben, die Totaloxidation läuft insgesamt aber durch Zugabe von Wasser zu stark ab, dadurch **sinkt** die **Selektivität** zu Acrylsäure in Gegenwart von Wasser. Das Ergebnis der Simulation ist in Abb. 8-5 dargestellt, Tab. 8.3b zeigt die Totaloxidation.

Tab. 8-3b: Alternative Totaloxidation im Modell „Selektivzentren“: Statt der Paralleloxidation von Acrolein wird mit der Folgeoxidation von Acrylsäure gerechnet.

b) Nicht von Wasser belegte Sauerstoffzentren reagieren mit Acrylsäure zu den Totaloxidationsprodukten.	
$3 [\text{O}]_s + \text{Acs} \rightarrow 3 \text{ CO} + 2 \text{ H}_2\text{O} + 3 [\text{ }]_s$ $6 [\text{O}]_s + \text{Acs} \rightarrow 3 \text{ CO}_2 + 2 \text{ H}_2\text{O} + 6 [\text{ }]_s$	

Möglicherweise können durch das korrekte Verhältnis von **Parallel-** (die durch Wasser zurückgedrängt wird) **und Folgeoxidation** (die durch Wasser aufgrund der mehr gebildeten Acrylsäure ebenfalls verstärkt abläuft) sowohl die gemessene gesteigerte Geschwindigkeit der Totaloxidation als auch die gesteigerte Selektivität wiedergegeben werden. Um in diesem Fall das Modell an die Messdaten anpassen zu können, mussten die Messungen mit und ohne Wasser gleichzeitig angefüttet werden.

Tab. 8-3c: Alternative Totaloxidation im Modell „Selektivzentren“: Es wird sowohl die Paralleloxidation von Acrolein als auch die Folgeoxidation von Acrylsäure berücksichtigt.

c) Nicht von Wasser belegte Zentren reagieren mit Acrolein und Acrylsäure zu den Totaloxidationsprodukten.	
$4 [\text{O}]_s + \text{Acr} \rightarrow 3 \text{ CO} + 2 \text{ H}_2\text{O} + 4 [\text{ }]_s$ $7 [\text{O}]_s + \text{Acr} \rightarrow 3 \text{ CO}_2 + 2 \text{ H}_2\text{O} + 7 [\text{ }]_s$	
$3 [\text{O}]_s + \text{Acs} \rightarrow 3 \text{ CO} + 2 \text{ H}_2\text{O} + 3 [\text{ }]_s$ $6 [\text{O}]_s + \text{Acs} \rightarrow 3 \text{ CO}_2 + 2 \text{ H}_2\text{O} + 6 [\text{ }]_s$	

Mit diesem Modell ist es nun erstmals möglich die Umsatzsteigerung und die Selektivitätssteigerung bei gleichzeitig erhöhter Acrylsäure- und CO/CO₂-Produktion durch die Zugabe von Wasser mit einem Satz kinetischer Parameter zu beschreiben. Das Ergebnis ist in Abb. 8-6 dargestellt.

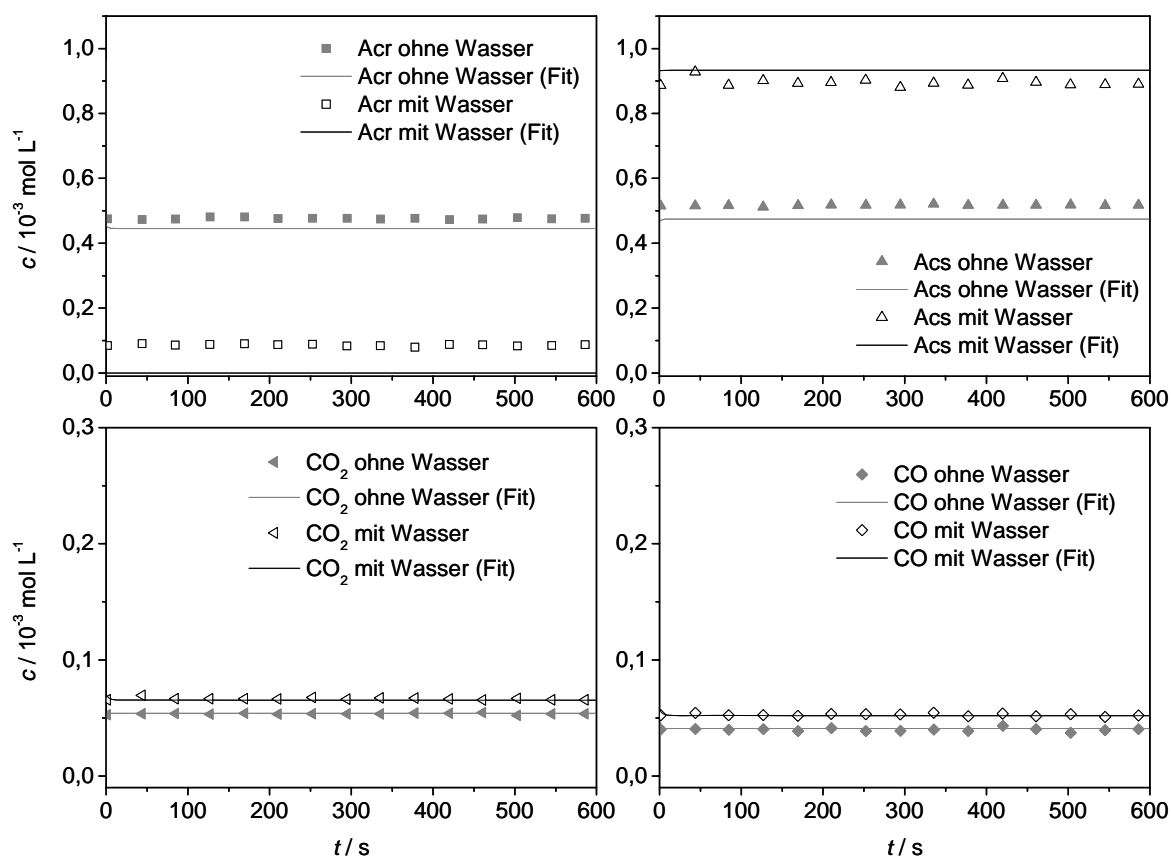


Abb. 8-6: Modell „Selektivzentren“, c) Parallel- und Folgeoxidation. Das Modell wurde gleichzeitig an die stationären Werte der Messung ohne und mit Wasser bei $T = 330^\circ\text{C}$ angepasst.

Als **weitere Variante** des Modells wurden sowohl die Selektivoxidation als auch die **Totaloxidation über Hydroxylgruppen** beschrieben.

Tab. 8-3d: Alternative Totaloxidation im Modell „Selektivzentren“: Sowohl die Selektivoxidation von Acrolein als auch die Totaloxidation laufen an OH-Gruppen auf der Katalysatoroberfläche ab.

d) Acrolein reagiert an den durch Adsorption von Wasser gebildeten OH-Gruppen auch zu den Totaloxidationsprodukten.	
$4 [2\text{OH}]_s + \text{Acr} \rightarrow 3 \text{CO} + 6 \text{H}_2\text{O} + 4 []_s$ $7 [2\text{OH}]_s + \text{Acr} \rightarrow 3 \text{CO}_2 + 9 \text{H}_2\text{O} + 7 []_s$	

Auch hier werden durch Zusatz von Wasser der **Umsatz gesteigert** sowie die Totaloxidation und die Selektivoxidation beschleunigt, die **Selektivität bleibt aber gleich**

(Ergebnis siehe Abb. 8-7). Die Selektivität ändert sich durch die Zugabe von Wasser in diesem Fall nicht, da Wasser keinen Einfluss auf das Verhältnis der für die Selektiv- und die Totaloxidation aktiven Zentren nimmt.

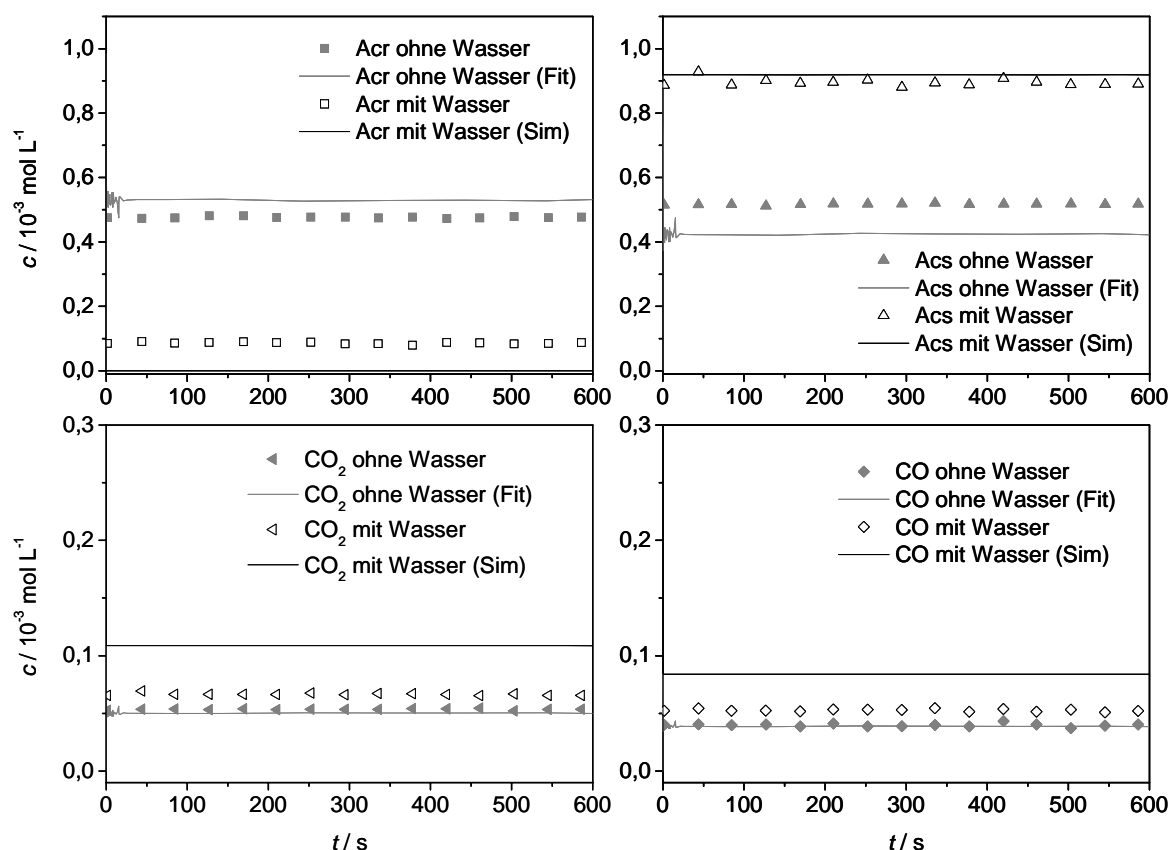


Abb. 8-7: Modell „Selektivzentren“, d) Selektiv- und Totaloxidation an Hydroxylgruppen. Ergebnis der Simulation der stationären Werte mit Wasser bei $T = 330^\circ\text{C}$ mit den k -Werten, die durch die Anpassung des Modells an die Messung ohne Wasser bei $T = 330^\circ\text{C}$ erhalten wurden.

Somit wird das Modell „Selektivzentren“, in dem Wasser nur für die Bildung der Acrylsäure notwendig ist und in dem sowohl Parallel- als auch Folgeoxidation ablaufen, weiter verfolgt.

Mit diesem Modell wird im Kapitel 8.3 das gesamte Isotopenexperiment simuliert, um die simulierte Antwort des Systems auf den Isotopensprung von $^{16}\text{O}_2$ auf $^{18}\text{O}_2$ mit dem Experiment zu vergleichen. Das PDE-System zur Simulation der $^{18}\text{O}_2$ -SSITKA beinhaltet neben den Rand- und Anfangsbedingungen (vgl. 8.1.4 und 8.1.5) folgende Gleichungen:

$$\frac{\partial c_{16O2,v}}{\partial t} = -w_v \cdot \frac{\partial c_{16O2,v}}{\partial x_v} + D_{ax,v} \cdot \frac{\partial^2 c_{16O2,v}}{\partial x_v^2} \quad 8-19$$

$$\frac{\partial c_{18O2,v}}{\partial t} = -w_v \cdot \frac{\partial c_{18O2,v}}{\partial x_v} + D_{ax,v} \cdot \frac{\partial^2 c_{18O2,v}}{\partial x_v^2} \quad 8-20$$

$$\frac{\partial c_{16O2}}{\partial t} = -w \cdot \frac{\partial c_{16O2}}{\partial x} + D_{ax} \cdot \frac{\partial^2 c_{16O2}}{\partial x^2} - 0,5 \cdot r_1 \quad 8-21$$

$$\frac{\partial c_{18O2}}{\partial t} = -w \cdot \frac{\partial c_{18O2}}{\partial x} + D_{ax} \cdot \frac{\partial^2 c_{18O2}}{\partial x^2} - 0,5 \cdot r_2 \quad 8-22$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial c_{16H2O}}{\partial t} = -w \cdot \frac{\partial c_{16H2O}}{\partial x} + D_{ax} \cdot \frac{\partial^2 c_{16H2O}}{\partial x^2} - r_7 - r_{13} + r_8 + r_{12} + r_{18} + r_{19} + r_{20} + r_{21} + r_{22} \\ + 2 \cdot (r_{24} + r_{25}) + 2 \cdot (r_{28} + r_{29}) + 2 \cdot (r_{32} + r_{33} + r_{34}) \\ + 2 \cdot (r_{38} + r_{39} + r_{40}) \end{aligned} \quad 8-23$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial c_{18H2O}}{\partial t} = -w \cdot \frac{\partial c_{18H2O}}{\partial x} + D_{ax} \cdot \frac{\partial^2 c_{18H2O}}{\partial x^2} - r_9 - r_{11} + r_{10} + r_{12} + r_{19} + r_{20} + r_{21} + r_{22} + r_{23} \\ + 2 \cdot (r_{26} + r_{27}) + 2 \cdot (r_{30} + r_{31}) + 2 \cdot (r_{35} + r_{36} + r_{37}) \\ + 2 \cdot (r_{41} + r_{42} + r_{43}) \end{aligned} \quad 8-24$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial c_{16Acr}}{\partial t} = -w \cdot \frac{\partial c_{16Acr}}{\partial x} + D_{ax} \cdot \frac{\partial^2 c_{16Acr}}{\partial x^2} - r_{15} - r_{17} - r_{18} - r_{20} - r_{22} - r_{24} - r_{26} - r_{28} - r_{30} \\ + r_{14} + r_{16} \end{aligned} \quad 8-25$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial c_{18Acr}}{\partial t} = -w \cdot \frac{\partial c_{18Acr}}{\partial x} + D_{ax} \cdot \frac{\partial^2 c_{18Acr}}{\partial x^2} - r_{14} - r_{16} - r_{19} - r_{21} - r_{23} - r_{25} - r_{27} - r_{29} - r_{31} \\ + r_{15} + r_{17} \end{aligned} \quad 8-26$$

$$\frac{\partial c_{1616Acs}}{\partial t} = -w \cdot \frac{\partial c_{1616Acs}}{\partial x} + D_{ax} \cdot \frac{\partial^2 c_{1616Acs}}{\partial x^2} + r_{18} + r_{19} + r_{20} - r_{32} - r_{35} - r_{38} - r_{41} \quad 8-27$$

$$\frac{\partial c_{1618Acs}}{\partial t} = -w \cdot \frac{\partial c_{1618Acs}}{\partial x} + D_{ax} \cdot \frac{\partial^2 c_{1618Acs}}{\partial x^2} + r_{19} + r_{20} + r_{21} + r_{22} - r_{33} - r_{36} - r_{39} - r_{42} \quad 8-28$$

$$\frac{\partial c_{1818Acs}}{\partial t} = -w \cdot \frac{\partial c_{1818Acs}}{\partial x} + D_{ax} \cdot \frac{\partial^2 c_{1818Acs}}{\partial x^2} + r_{21} + r_{22} + r_{23} - r_{34} - r_{37} - r_{40} - r_{43} \quad 8-29$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial c_{\Sigma CO2}}{\partial t} = -w \cdot \frac{\partial c_{\Sigma CO2}}{\partial x} + D_{ax} \cdot \frac{\partial^2 c_{\Sigma CO2}}{\partial x^2} + 3 \cdot (r_{24} + r_{25} + r_{26} + r_{27}) \\ + 3 \cdot (r_{32} + r_{33} + r_{34} + r_{35} + r_{36} + r_{37}) \end{aligned} \quad 8-30$$

$$\begin{aligned}\frac{\partial c_{\Sigma\text{CO}}}{\partial t} = & -w \cdot \frac{\partial c_{\Sigma\text{CO}}}{\partial x} + D_{\text{ax}} \cdot \frac{\partial^2 c_{\Sigma\text{CO}}}{\partial x^2} + 3 \cdot (r_{28} + r_{29} + r_{30} + r_{31}) \\ & + 3 \cdot (r_{38} + r_{39} + r_{40} + r_{41} + r_{42} + r_{43})\end{aligned}\quad 8-31$$

$$\begin{aligned}\frac{\partial c_{(16\text{O})\text{s}}}{\partial t} = & -r_3 - r_7 - r_{11} - 7 \cdot (r_{24} + r_{25}) - 4 \cdot (r_{28} + r_{29}) - 6 \cdot (r_{32} + r_{33} + r_{34}) \\ & - 3 \cdot (r_{38} + r_{39} + r_{40}) + r_4 + r_8 + r_{12}\end{aligned}\quad 8-32$$

$$\begin{aligned}\frac{\partial c_{(18\text{O})\text{s}}}{\partial t} = & -r_5 - r_9 - r_{13} - 7 \cdot (r_{26} + r_{27}) - 4 \cdot (r_{30} + r_{31}) - 6 \cdot (r_{35} + r_{36} + r_{37}) \\ & - 3 \cdot (r_{41} + r_{42} + r_{43}) + r_6 + r_{10} + r_{12}\end{aligned}\quad 8-33$$

$$\begin{aligned}\frac{\partial c_{(\quad)\text{s}}}{\partial t} = & -r_1 - r_2 - r_4 - r_6 + r_3 + r_5 + r_{18} + r_{19} + r_{20} + r_{21} + r_{22} + r_{23} \\ & + 7 \cdot (r_{24} + r_{25} + r_{26} + r_{27}) + 4 \cdot (r_{28} + r_{29} + r_{30} + r_{31}) \\ & + 6 \cdot (r_{32} + r_{33} + r_{34} + r_{35} + r_{36} + r_{37}) + 3 \cdot (r_{38} + r_{39} + r_{40} + r_{41} + r_{42} + r_{43})\end{aligned}\quad 8-34$$

$$\frac{\partial c_{(21616\text{OH})\text{s}}}{\partial t} = -r_8 - r_{16} - r_{18} - r_{19} + r_7 + r_{17}\quad 8-35$$

$$\frac{\partial c_{(21618\text{OH})\text{s}}}{\partial t} = -2 \cdot r_{12} - r_{14} - r_{17} - r_{20} - r_{21} + r_{11} + r_{13} + r_{15} + r_{16}\quad 8-36$$

$$\frac{\partial c_{(21818\text{OH})\text{s}}}{\partial t} = -r_{10} - r_{15} - r_{22} - r_{23} + r_9 + r_{14}\quad 8-37$$

$$\frac{\partial c_{(16\text{O})\text{b}}}{\partial t} = -r_4 + r_3\quad 8-38$$

$$\frac{\partial c_{(18\text{O})\text{b}}}{\partial t} = -r_6 + r_5\quad 8-39$$

$$\frac{\partial c_{(\quad)\text{b}}}{\partial t} = -r_3 - r_5 + r_4 + r_6\quad 8-40$$

$$r_1 = k_{\text{reox}} \cdot c_{16\text{O}2} \cdot c_{(\quad)\text{s}}\quad 8-41$$

$$r_2 = k_{\text{reox}} \cdot c_{18\text{O}2} \cdot c_{(\quad)\text{s}}\quad 8-42$$

$$r_3 = k_{\text{bulk}} \cdot c_{(\quad)\text{b}} \cdot c_{(16\text{O})\text{s}}\quad 8-43$$

$$r_4 = k_{\text{bulk}} \cdot c_{(\quad)\text{s}} \cdot c_{(16\text{O})\text{b}}\quad 8-44$$

$$r_5 = k_{\text{bulk}} \cdot c_{(\quad)\text{b}} \cdot c_{(18\text{O})\text{s}}\quad 8-45$$

$$r_6 = k_{\text{bulk}} \cdot c_{(\text{)s}} \cdot c_{(18\text{O})\text{b}} \quad 8-46$$

$$r_7 = k_{\text{OH,ads}} \cdot c_{16\text{H}_2\text{O}} \cdot c_{(16\text{O})\text{s}} \quad 8-47$$

$$r_8 = k_{\text{OH,des}} \cdot c_{(21616\text{OH})\text{s}} \quad 8-48$$

$$r_9 = k_{\text{OH,ads}} \cdot c_{18\text{H}_2\text{O}} \cdot c_{(18\text{O})\text{s}} \quad 8-49$$

$$r_{10} = k_{\text{OH,des}} \cdot c_{(21818\text{OH})\text{s}} \quad 8-50$$

$$r_{11} = k_{\text{OH,ads}} \cdot c_{18\text{H}_2\text{O}} \cdot c_{(16\text{O})\text{s}} \quad 8-51$$

$$r_{12} = 0,5 \cdot k_{\text{OH,des}} \cdot c_{(21618\text{OH})\text{s}} \quad 8-52$$

$$r_{13} = k_{\text{OH,ads}} \cdot c_{16\text{H}_2\text{O}} \cdot c_{(18\text{O})\text{s}} \quad 8-53$$

$$r_{14} = k_{\text{Acr,tausch}} \cdot c_{18\text{Acr}} \cdot c_{(21618\text{OH})\text{s}} \quad 8-54$$

$$r_{15} = k_{\text{Acr,tausch}} \cdot c_{16\text{Acr}} \cdot c_{(21818\text{OH})\text{s}} \quad 8-55$$

$$r_{16} = k_{\text{Acr,tausch}} \cdot c_{18\text{Acr}} \cdot c_{(21616\text{OH})\text{s}} \quad 8-56$$

$$r_{17} = k_{\text{Acr,tausch}} \cdot c_{16\text{Acr}} \cdot c_{(21618\text{OH})\text{s}} \quad 8-57$$

$$r_{18} = k_{\text{Acs}} \cdot c_{16\text{Acr}} \cdot c_{(21616\text{OH})\text{s}} \quad 8-58$$

$$r_{19} = 0,5 \cdot k_{\text{Acs}} \cdot c_{18\text{Acr}} \cdot c_{(21616\text{OH})\text{s}} \quad 8-59$$

$$r_{20} = 0,5 \cdot k_{\text{Acs}} \cdot c_{16\text{Acr}} \cdot c_{(21618\text{OH})\text{s}} \quad 8-60$$

$$r_{21} = 0,5 \cdot k_{\text{Acs}} \cdot c_{18\text{Acr}} \cdot c_{(21618\text{OH})\text{s}} \quad 8-61$$

$$r_{22} = 0,5 \cdot k_{\text{Acs}} \cdot c_{16\text{Acr}} \cdot c_{(21818\text{OH})\text{s}} \quad 8-62$$

$$r_{23} = k_{\text{Acs}} \cdot c_{18\text{Acr}} \cdot c_{(21818\text{OH})\text{s}} \quad 8-63$$

$$r_{24} = k_{\text{CO}_2} \cdot c_{16\text{Acr}} \cdot c_{(16\text{O})\text{s}} \quad 8-64$$

$$r_{25} = k_{\text{CO}_2} \cdot c_{18\text{Acr}} \cdot c_{(16\text{O})\text{s}} \quad 8-65$$

$$r_{26} = k_{\text{CO}_2} \cdot c_{16\text{Acr}} \cdot c_{(18\text{O})\text{s}} \quad 8-66$$

$$r_{27} = k_{\text{CO}_2} \cdot c_{18\text{Acr}} \cdot c_{(18\text{O})\text{s}} \quad 8-67$$

$$r_{28} = k_{\text{CO}} \cdot c_{16\text{Acr}} \cdot c_{(16\text{O})\text{s}} \quad 8-68$$

$$r_{29} = k_{\text{CO}} \cdot c_{18\text{Acr}} \cdot c_{(16\text{O})\text{s}} \quad 8-69$$

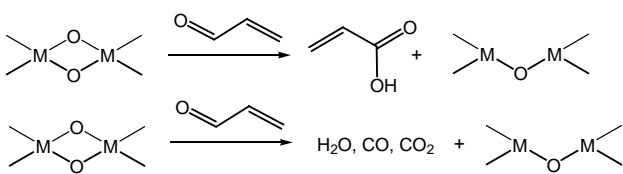
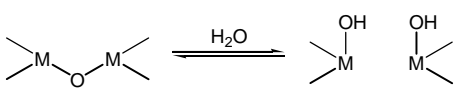
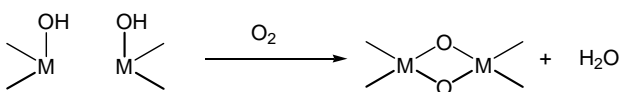
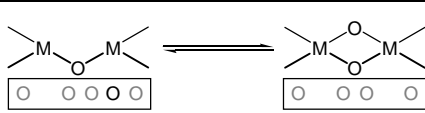
$r_{30} = k_{\text{CO}} \cdot c_{16\text{Acr}} \cdot c_{(180)\text{s}}$	8-70
$r_{31} = k_{\text{CO}} \cdot c_{18\text{Acr}} \cdot c_{(180)\text{s}}$	8-71
$r_{32} = k_{\text{CO}_2, \text{folge}} \cdot c_{1616\text{Acs}} \cdot c_{(160)\text{s}}$	8-72
$r_{33} = k_{\text{CO}_2, \text{folge}} \cdot c_{1618\text{Acs}} \cdot c_{(160)\text{s}}$	8-73
$r_{34} = k_{\text{CO}_2, \text{folge}} \cdot c_{1818\text{Acs}} \cdot c_{(160)\text{s}}$	8-74
$r_{35} = k_{\text{CO}_2, \text{folge}} \cdot c_{1616\text{Acs}} \cdot c_{(180)\text{s}}$	8-75
$r_{36} = k_{\text{CO}_2, \text{folge}} \cdot c_{1618\text{Acs}} \cdot c_{(180)\text{s}}$	8-76
$r_{37} = k_{\text{CO}_2, \text{folge}} \cdot c_{1818\text{Acs}} \cdot c_{(180)\text{s}}$	8-77
$r_{38} = k_{\text{CO, folge}} \cdot c_{1616\text{Acs}} \cdot c_{(160)\text{s}}$	8-78
$r_{39} = k_{\text{CO, folge}} \cdot c_{1618\text{Acs}} \cdot c_{(160)\text{s}}$	8-79
$r_{40} = k_{\text{CO, folge}} \cdot c_{1818\text{Acs}} \cdot c_{(160)\text{s}}$	8-80
$r_{41} = k_{\text{CO, folge}} \cdot c_{1616\text{Acs}} \cdot c_{(180)\text{s}}$	8-81
$r_{42} = k_{\text{CO, folge}} \cdot c_{1618\text{Acs}} \cdot c_{(180)\text{s}}$	8-82
$r_{43} = k_{\text{CO, folge}} \cdot c_{1818\text{Acs}} \cdot c_{(180)\text{s}}$	8-83

8.2.4 Wasser beschleunigt die Reoxidation des Katalysators

Ein weiterer, wiederkehrend in der Literatur diskutierter Ansatzpunkt ist die beschleunigte Reoxidation des Katalysators. Dieses Modell wird im Folgenden beschrieben.

Modell „Reoxidation“ (Kurzbeschreibung): *Acrolein bildet mit Gittersauerstoff Acrylsäure und die Totaloxidationsprodukte. Die Reoxidation des Katalysators erfolgt an Metallzentren, an denen Wasser adsorbiert ist.*

Tab. 8-4: Beschreibung des Modells „Reoxidation“ anhand der im Modell implementierten Kinetikschritte und Formelbilder.

Acrolein wird durch Gittersauerstoff zu Acrylsäure und zu den Totaloxidationsprodukten oxidiert, dabei entstehen Sauerstoffleerstellen.	
$[O]_s + Acr \rightarrow Acs + []_s$ $4 [O]_s + Acr \rightarrow 3 CO + 2 H_2O + 4 []_s$ $7 [O]_s + Acr \rightarrow 3 CO_2 + 2 H_2O + 7 []_s$	
Auf der teilweise reduzierten Oberfläche adsorbiert Wasser unter Ausbildung von Hydroxylgruppen.	
$[]_s + H_2O \leftrightarrow [2OH]_s$	
Unter Abspaltung von Wasser wird der Katalysator durch Gasphasensauerstoff reoxidiert.	
$[2OH]_s + 0,5 O_2 \rightarrow H_2O + [O]_s$	
Die Beteiligung des Bulksauerstoffs wird durch folgende Reaktion beschrieben:	
$[]_s + [O]_B \leftrightarrow [O]_s + []_B$	

Auch die in dieser Arbeit durchgeführten temperaturprogrammierten Oxidationen liefern Hinweise auf eine beschleunigte Reoxidation in Gegenwart von Wasser.

Tab. 8-4 beschreibt die einzelnen Reaktionsschritte. Nach dem Vorschlag von Levy et al. [Lev1982] wurde ein Modell aufgebaut, in dem die Reoxidation des Katalysators durch den Einbau von Sauerstoff aus der Gasphase an Hydroxylgruppen auf der Oberfläche erfolgt. Durch den Zusatz von Wasser bilden sich mehr OH-Gruppen auf der Oberfläche; die OH-Gruppen bilden sich an reduzierten Zentren des Katalysators. Somit steht das Modell auch im Einklang mit der Beobachtung, dass die Menge an Wasser, die ein Katalysator adsorbieren kann, proportional zu dessen Reduktionsgrad ist [Böh2000].

In diesem Modell wird durch die Zugabe von Wasser eine **geringfügige Umsatzsteigerung** unter Erhöhung der Bildungsgeschwindigkeiten von Acrylsäure und den Totaloxidationsprodukten erreicht (Abb. 8-8). Die **Selektivität** bleibt dabei **konstant**.

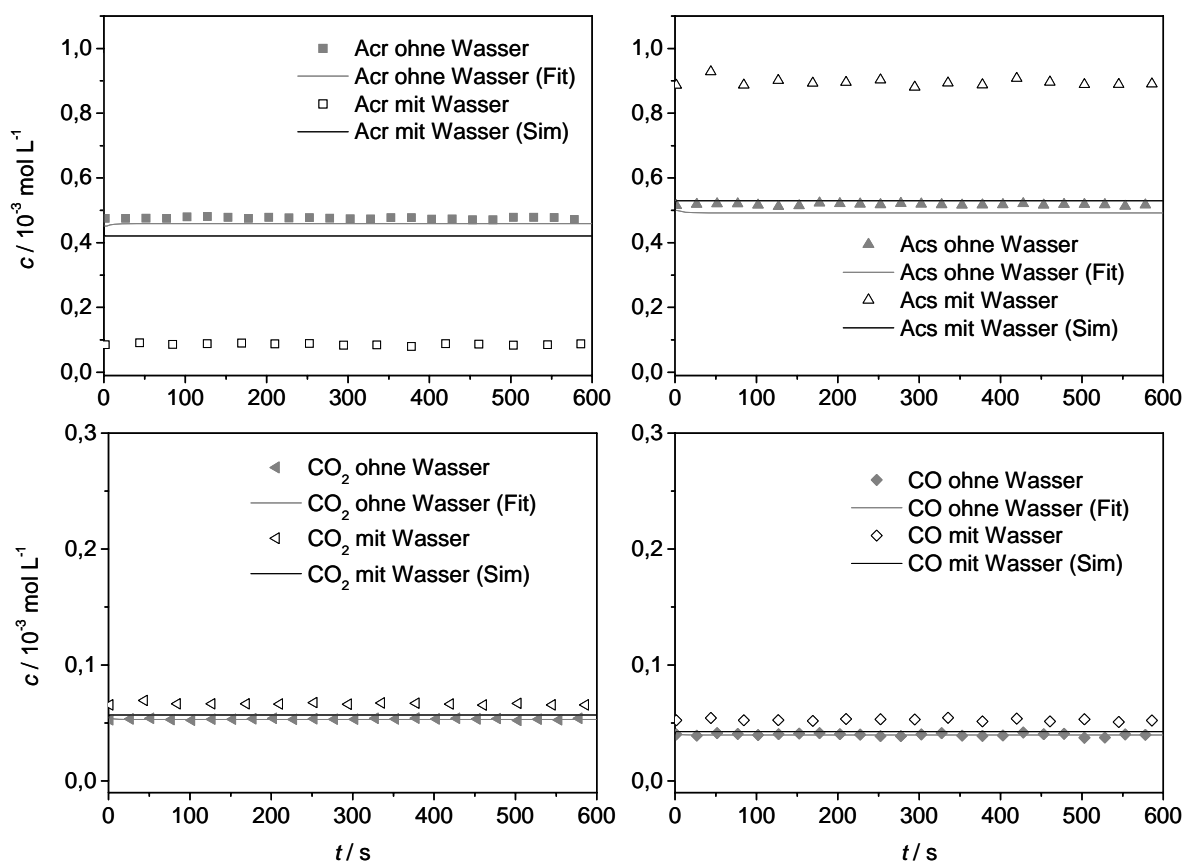


Abb. 8-8: Modell „Reoxidation“, das Modell wurde an die Messwerte ohne Wasser angefitet und dann mit Wasser im Feed simuliert. Die Zugabe von Wasser führt in diesem Modell aber nicht zu der starken Umsatzsteigerung, die im Experiment gemessen wurde.

Wasser beeinflusst in diesem Modell nicht die für die Totaloxidation und Selektivoxidation zur Verfügung stehenden Aktivzentren oder die Verweilzeit von Intermediaten auf der Oberfläche und kann so keinen Einfluss auf die Selektivität nehmen.

Da dieses Modell nicht die beobachteten Phänomene Umsatz- und Selektivitätssteigerung bei gleichzeitiger Erhöhung der Bildungsgeschwindigkeit für Acrylsäure sowie CO und CO₂ beschreibt, wird dieses Modell im Folgenden nicht weiter betrachtet. Das PDE zur Simulation der stationären Werte beinhaltet neben den Rand- und Anfangsbedingungen (vgl. 8.1.4 und 8.1.5) folgende Gleichungen:

$$\frac{\partial c_{16O2,v}}{\partial t} = -w_v \cdot \frac{\partial c_{16O2,v}}{\partial x_v} + D_{ax,v} \cdot \frac{\partial^2 c_{16O2,v}}{\partial x_v^2} \quad 8-84$$

$$\frac{\partial c_{16O2}}{\partial t} = -w \cdot \frac{\partial c_{16O2}}{\partial x} + D_{ax} \cdot \frac{\partial^2 c_{16O2}}{\partial x^2} - 0,5 \cdot r_5 \quad 8-85$$

$$\frac{\partial c_{16Acr}}{\partial t} = -w \cdot \frac{\partial c_{16Acr}}{\partial x} + D_{ax} \cdot \frac{\partial^2 c_{16Acr}}{\partial x^2} - r_1 - r_2 - r_3 \quad 8-86$$

$$\frac{\partial c_{1616Acs}}{\partial t} = -w \cdot \frac{\partial c_{1616Acs}}{\partial x} + D_{ax} \cdot \frac{\partial^2 c_{1616Acs}}{\partial x^2} + r_1 \quad 8-87$$

$$\frac{\partial c_{\Sigma CO2}}{\partial t} = -w \cdot \frac{\partial c_{\Sigma CO2}}{\partial x} + D_{ax} \cdot \frac{\partial^2 c_{\Sigma CO2}}{\partial x^2} + 3 \cdot r_2 \quad 8-88$$

$$\frac{\partial c_{\Sigma CO}}{\partial t} = -w \cdot \frac{\partial c_{\Sigma CO}}{\partial x} + D_{ax} \cdot \frac{\partial^2 c_{\Sigma CO}}{\partial x^2} + 3 \cdot r_3 \quad 8-89$$

$$\frac{\partial c_{(16O)s}}{\partial t} = -r_1 - 7 \cdot r_2 - 4 \cdot r_3 - r_6 + r_5 + r_7 \quad 8-90$$

$$\frac{\partial c_{()s}}{\partial t} = r_1 + 7 \cdot r_2 + 4 \cdot r_3 - r_4 + r_{4A} - r_7 \quad 8-91$$

$$\frac{\partial c_{(16O)b}}{\partial t} = r_6 - r_7 \quad 8-92$$

$$\frac{\partial c_{()b}}{\partial t} = r_7 - r_6 \quad 8-93$$

$$r_1 = k_{Acs} \cdot c_{16Acr} \cdot c_{(16O)s} \quad 8-94$$

$$r_2 = k_{CO_2} \cdot c_{16Acr} \cdot c_{(16O)s} \quad 8-95$$

$$r_3 = k_{CO} \cdot c_{16Acr} \cdot c_{(16O)s} \quad 8-96$$

$$r_4 = k_{OH,ads} \cdot c_{()s} \cdot c_{H_2O} \quad 8-97$$

$$r_{4A} = k_{OH,des} \cdot c_{(216OH)s} \quad 8-98$$

$$r_5 = k_{reox} \cdot c_{16O2} \cdot c_{(216OH)s} \quad 8-99$$

$$r_6 = k_{bulk} \cdot c_{()b} \cdot c_{(16O)s} \quad 8-100$$

$$r_7 = k_{bulk} \cdot c_{()s} \cdot c_{(16O)b} \quad 8-101$$

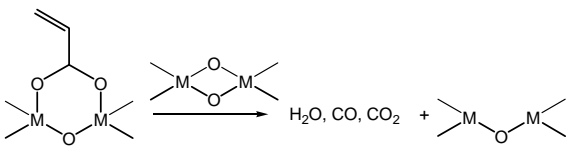
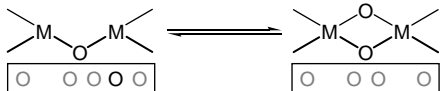
8.2.5 Wasser beschleunigt die Desorption der Acrylsäure

Für die noch folgenden Modelle, in denen der Einfluss von Wasser einerseits auf eine Verdrängung der Acrylsäure von der Katalysatoroberfläche und andererseits auf die erleichterte Adsorption von Acrolein zurückgeführt wird, ist die Einführung eines Intermediats auf der Katalysatoroberfläche notwendig. Für die Konzentration eines solchen Oberflächenintermediate gibt es keine Messwerte, weshalb für die folgenden Modelle in der Parameterschätzung keine eindeutige Lösung gefunden werden kann. Trotzdem kann zur Modelldiskriminierung geprüft werden, ob ein Parametersatz existiert, der sowohl die Messung mit als auch ohne Wasser beschreiben kann.

Modell „Desorption Acrylsäure“ (Kurzbeschreibung): *An aktiven Zentren bildet Acrolein ein Intermediat aus, aus dem bei Verdrängung durch Wasser Acrylsäure frei wird und eine Hydroxylgruppe an der Oberfläche entsteht. Die Totaloxidationsprodukte entstehen mit weiterem Gittersauerstoff ausgehend von demselben Intermediat.*

Tab. 8-5 a: Beschreibung des Modells „Desorption Acrylsäure“ anhand der im Modell implementierten Kinetikschritte und Formelbilder.

Acrolein bildet am Festkörper den Vorläufer der Acrylsäure	
$[O]_s + \text{Acr} \leftrightarrow [\text{Acr}]_{\text{ads}}$	
Der Acrylsäurevorläufer wird durch Wasser von der Oberfläche verdrängt.	
$[\text{Acr}]_{\text{ads}} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Acs} + [2\text{OH}]_s$	
Desorbiert Wasser wieder von der Oberfläche, bleibt das reduzierte Zentrum zurück,	
$[2\text{OH}]_s \leftrightarrow []_s + \text{H}_2\text{O}$	
welches durch Gasphasensauerstoff wieder reoxidiert wird.	
$[]_s + 0,5 \text{ O}_2 \rightarrow [O]_s$	

Aus demselben Intermediat, aus dem die Acrylsäure gebildet wird, bilden sich mit benachbartem Gittersauerstoff die Totaloxidationsprodukte:	
$3 [\text{O}]_s + [\text{Acr}]_{\text{ads}} \rightarrow 3 \text{CO} + 2 \text{H}_2\text{O} + 4 [\]_s$ $6 [\text{O}]_s + [\text{Acr}]_{\text{ads}} \rightarrow 3 \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + 7 [\]_s$	
Die Beteiligung des Bulksauerstoffs wird durch folgende Reaktion beschrieben:	
$[\]_s + [\text{O}]_B \leftrightarrow [\text{O}]_s + [\]_B$	

Um die häufig diskutierte beschleunigte Desorption der Acrylsäure von der Oberfläche durch Wasser zu simulieren, ist die Einführung eines Oberflächenintermediats notwendig, das durch Wasser von der Oberfläche verdrängt wird. Wird das Oberflächenintermediat nicht durch Wasser verdrängt, kann es durch umliegenden Katalysatorsauerstoff zu den Totaloxidationsprodukten weiterreagieren.

Das Modell beschreibt die Beobachtungen aus den Sprungexperimenten mit Wasser und die Beobachtungen aus der Literatur. Außerdem adsorbiert Wasser in diesem Modell an reduzierten Zentren, was mit der Beobachtung von Böhnke übereinstimmt, dass die Menge an Wasser, die an einem Mischoxid adsorbiert werden kann, proportional zu dessen Reduktionsgrad ist [Böh2000]. Tab. 8-5 beschreibt die Reaktionsschritte mit Formelbildern.

Die Simulation der Messwerte gibt die **Umsatzsteigerung** durch die Zugabe von Wasser wieder. Die **Selektivitätssteigerung** wird ebenfalls wiedergegeben, allerdings **geht die Bildung der Totaloxidationsprodukte zurück**. In Gegenwart von Wasser wird nur die Selektivoxidation gesteigert, die Totaloxidation geht zurück (Abb. 8-9).

Wie im Modell „Selektivzentren“ wurde das Modell um die Folgeoxidation der Acrylsäure erweitert (vgl. Tab. 8-5), um die gesteigerte Bildung der Totaloxidationsprodukte (durch die mehr entstandene Acrylsäure) und die Selektivitätssteigerung (durch die zurückgedrängte Parallelreaktion) wiederzugeben. Wie im Modell „Selektivzentren“ wurde das um die Folgeoxidation erweiterte Modell „Desorption Acrylsäure“ an die Messungen mit und ohne Wasser gleichzeitig angepasst (Abb. 8-10), um kinetische Parameter für die Parallel- und Folgeoxidation finden zu können.

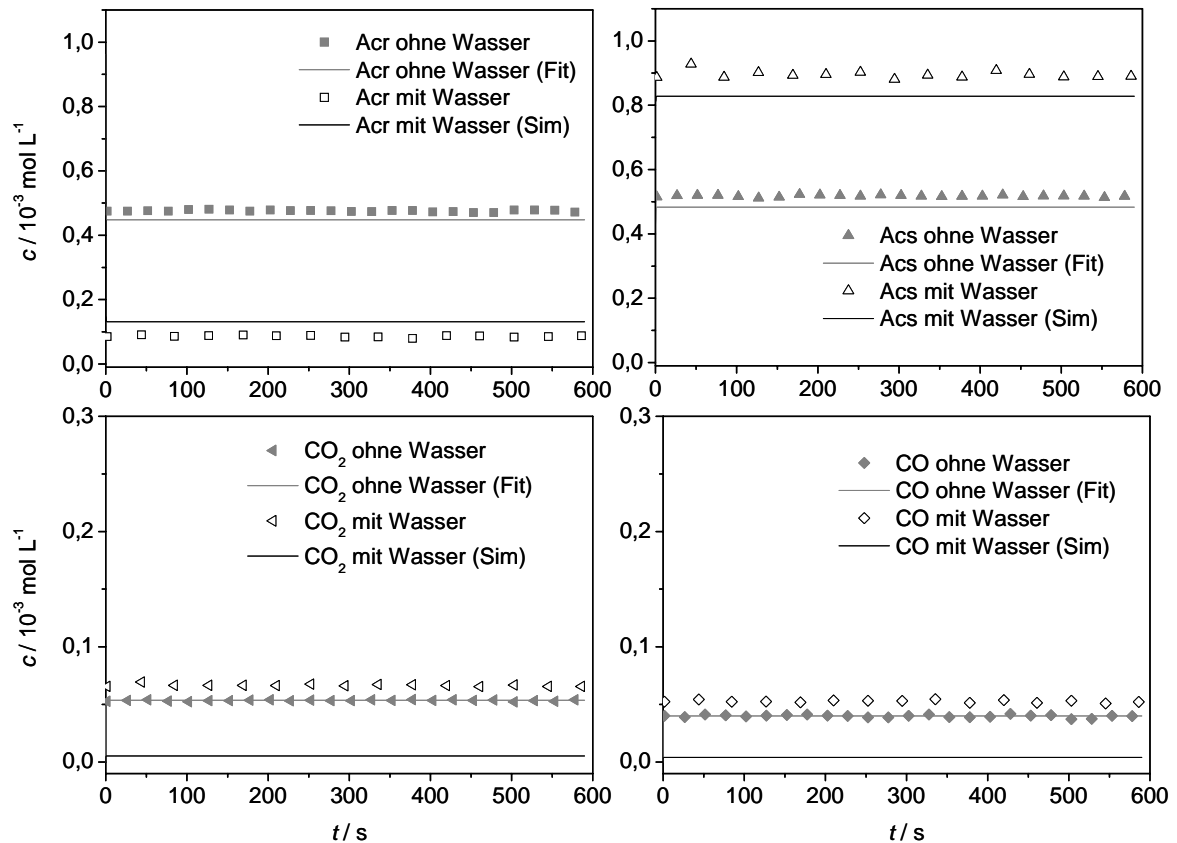
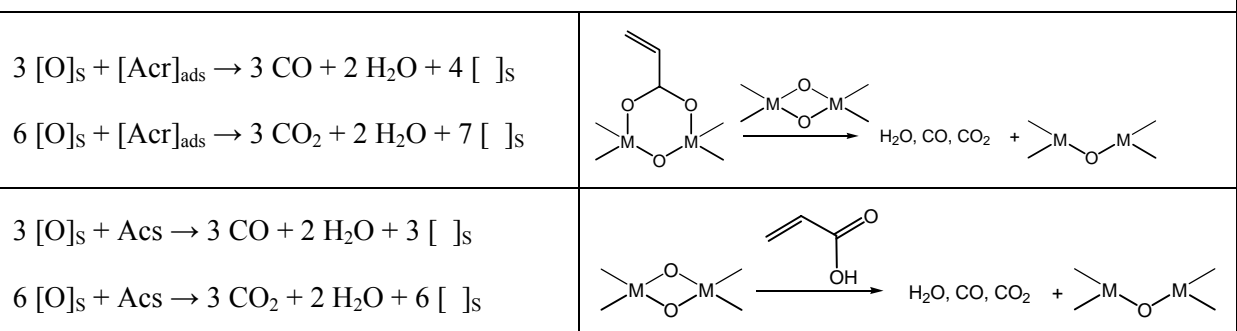


Abb. 8-9: Modell „Desorption Acrylsäure“. Das Modell wurde an die Messwerte ohne Wasser angefitet und dann mit Wasser im Feed simuliert. Die Umsatzsteigerung wird sehr gut wiedergegeben, die Totaloxidation geht aber stark zurück.

Tab. 8-5 b: Totaloxidation im Modell „Desorption Acrylsäure“ mit Parallel- und Folgeoxidation.

Sowohl die Parallelreaktion des Oberflächenacetals als auch die Folgeoxidation der Acrylsäure führt zu den Totaloxidationsprodukten.



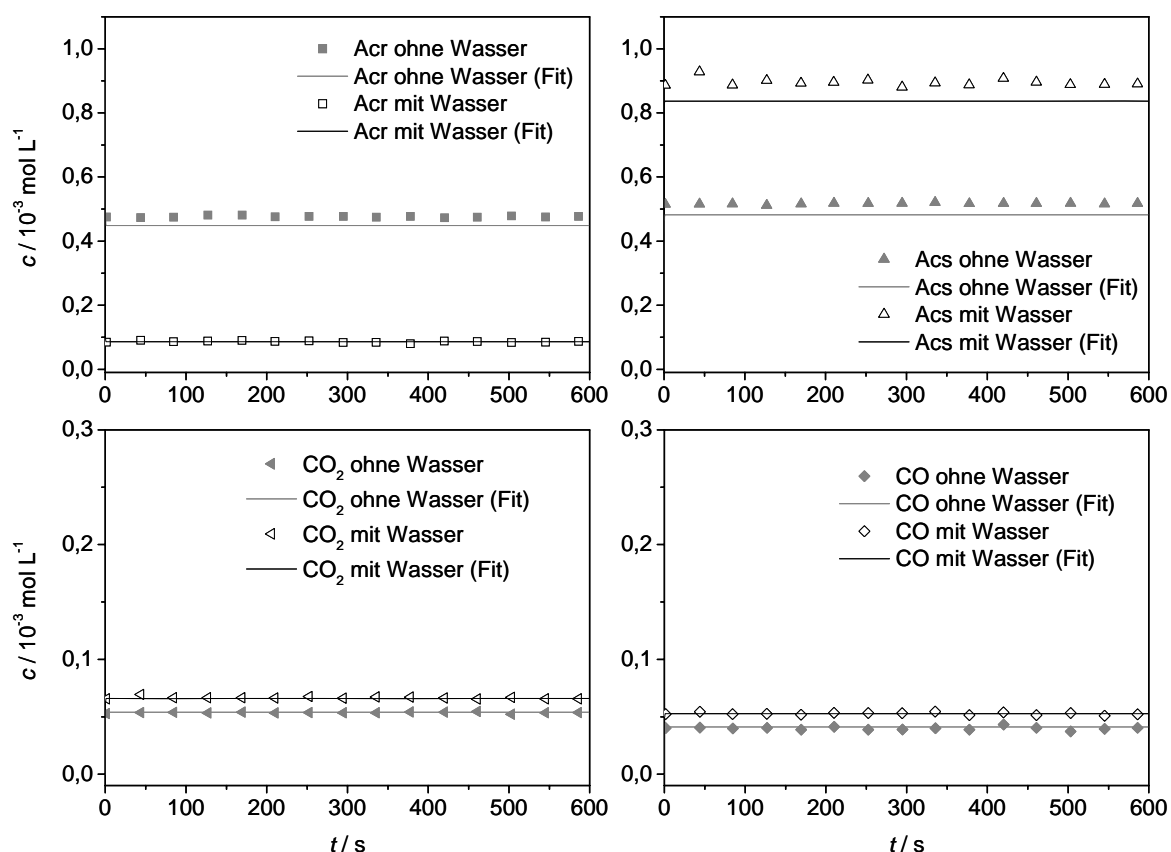


Abb. 8-10: Modell „Desorption Acrylsäure“ mit Parallel- und Folgereaktion zu den Totaloxidationsprodukten. Das Modell wurde gleichzeitig an die Messungen mit und ohne Wasser angefitet. Für denselben Reaktionsschritt in den Messungen mit und ohne Wasser wurde der gleiche k -Wert verwendet.

Dieses Modell gibt die Konzentrationen für die Messungen mit und ohne Wasser mit einem einzigen Parametersatz sehr gut wieder. Es beschreibt die **Umsatz- und Selektivitätssteigerung** und die **vermehrte Acrylsäure- sowie CO- und CO₂-Bildung**. Im späteren Verlauf des Kapitels wird auch der Isotopensprung $^{16}\text{O}_2$ auf $^{18}\text{O}_2$ mit diesem Modell simuliert werden. Dabei wird wieder derselbe Parametersatz verwendet werden, um zu prüfen, ob auch die Trends in Isotopenverteilung und Relaxationszeiten beschrieben werden können. Das PDE-System zur Simulation der $^{18}\text{O}_2$ -SSITKA beinhaltet neben den Rand- und Anfangsbedingungen (vgl. 8.1.4 und 8.1.5) folgende Gleichungen:

$$\frac{\partial c_{16O2,v}}{\partial t} = -w_v \cdot \frac{\partial c_{16O2,v}}{\partial x_v} + D_{ax,v} \cdot \frac{\partial^2 c_{16O2,v}}{\partial x_v^2} \quad 8-102$$

$$\frac{\partial c_{18O2,v}}{\partial t} = -w_v \cdot \frac{\partial c_{18O2,v}}{\partial x_v} + D_{ax,v} \cdot \frac{\partial^2 c_{18O2,v}}{\partial x_v^2} \quad 8-103$$

$$\frac{\partial c_{16O2}}{\partial t} = -w \cdot \frac{\partial c_{16O2}}{\partial x} + D_{ax} \cdot \frac{\partial^2 c_{16O2}}{\partial x^2} - 0,5 \cdot r_1 \quad 8-104$$

$$\frac{\partial c_{18O2}}{\partial t} = -w \cdot \frac{\partial c_{18O2}}{\partial x} + D_{ax} \cdot \frac{\partial^2 c_{18O2}}{\partial x^2} - 0,5 \cdot r_2 \quad 8-105$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial c_{16H2O}}{\partial t} = -w \cdot \frac{\partial c_{16H2O}}{\partial x} + D_{ax} \cdot \frac{\partial^2 c_{16H2O}}{\partial x^2} - r_7 - r_{20} - r_{22} - r_{24} + r_8 + 2 \cdot (r_{26} + r_{27} + r_{28}) \\ + 2 \cdot (r_{32} + r_{33} + r_{34}) + 2 \cdot (r_{28} + r_{39} + r_{40}) \\ + 2 \cdot (r_{44} + r_{45} + r_{46}) \end{aligned} \quad 8-106$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial c_{18H2O}}{\partial t} = -w \cdot \frac{\partial c_{18H2O}}{\partial x} + D_{ax} \cdot \frac{\partial^2 c_{18H2O}}{\partial x^2} - r_9 - r_{21} - r_{23} - r_{25} + r_{10} + 2 \cdot (r_{29} + r_{30} + r_{31}) \\ + 2 \cdot (r_{35} + r_{36} + r_{37}) + 2 \cdot (r_{41} + r_{42} + r_{43}) \\ + 2 \cdot (r_{47} + r_{48} + r_{49}) \end{aligned} \quad 8-107$$

$$\frac{\partial c_{16Acr}}{\partial t} = -w \cdot \frac{\partial c_{16Acr}}{\partial x} + D_{ax} \cdot \frac{\partial^2 c_{16Acr}}{\partial x^2} - r_{12} - r_{13} - r_{15} + r_{11} + r_{17} + r_{18} \quad 8-108$$

$$\frac{\partial c_{18Acr}}{\partial t} = -w \cdot \frac{\partial c_{18Acr}}{\partial x} + D_{ax} \cdot \frac{\partial^2 c_{18Acr}}{\partial x^2} - r_{11} - r_{14} - r_{16} + r_{12} + r_{18} + r_{19} \quad 8-109$$

$$\frac{\partial c_{1616Acs}}{\partial t} = -w \cdot \frac{\partial c_{1616Acs}}{\partial x} + D_{ax} \cdot \frac{\partial^2 c_{1616Acs}}{\partial x^2} + r_{20} + r_{21} + r_{22} - r_{38} - r_{41} - r_{44} - r_{47} \quad 8-110$$

$$\frac{\partial c_{1618Acs}}{\partial t} = -w \cdot \frac{\partial c_{1618Acs}}{\partial x} + D_{ax} \cdot \frac{\partial^2 c_{1618Acs}}{\partial x^2} + r_{21} + r_{22} + r_{23} + r_{24} - r_{39} - r_{42} - r_{45} - r_{48} \quad 8-111$$

$$\frac{\partial c_{1818Acs}}{\partial t} = -w \cdot \frac{\partial c_{1818Acs}}{\partial x} + D_{ax} \cdot \frac{\partial^2 c_{1818Acs}}{\partial x^2} + r_{23} + r_{24} + r_{25} - r_{40} - r_{43} - r_{46} - r_{49} \quad 8-112$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial c_{\Sigma CO2}}{\partial t} = -w \cdot \frac{\partial c_{\Sigma CO2}}{\partial x} + D_{ax} \cdot \frac{\partial^2 c_{\Sigma CO2}}{\partial x^2} + 3 \cdot (r_{26} + r_{27} + r_{28} + r_{29} + r_{30} + r_{31}) \\ + 3 \cdot (r_{38} + r_{39} + r_{40} + r_{41} + r_{42} + r_{43}) \end{aligned} \quad 8-113$$

$$\frac{\partial c_{\Sigma\text{CO}}}{\partial t} = -w \cdot \frac{\partial c_{\Sigma\text{CO}}}{\partial x} + D_{\text{ax}} \cdot \frac{\partial^2 c_{\Sigma\text{CO}}}{\partial x^2} + 3 \cdot (r_{32} + r_{33} + r_{34} + r_{35} + r_{36} + r_{37}) + 3 \cdot (r_{44} + r_{45} + r_{46} + r_{47} + r_{48} + r_{49}) \quad 8-114$$

$$\frac{\partial c_{(160)\text{s}}}{\partial t} = -r_3 - r_{13} - r_{14} - 6 \cdot (r_{26} + r_{27} + r_{28}) - 3 \cdot (r_{32} + r_{33} + r_{34}) - 6 \cdot (r_{38} + r_{39} + r_{40}) - 3 \cdot (r_{44} + r_{45} + r_{46}) + r_4 + r_{17} + r_{18} + r_1 \quad 8-115$$

$$\frac{\partial c_{(180)\text{s}}}{\partial t} = -r_5 - r_{15} - r_{16} - 6 \cdot (r_{29} + r_{30} + r_{31}) - 3 \cdot (r_{35} + r_{36} + r_{37}) - 6 \cdot (r_{41} + r_{42} + r_{43}) - 3 \cdot (r_{47} + r_{48} + r_{49}) + r_6 + r_{18} + r_{19} + r_2 \quad 8-116$$

$$\frac{\partial c_{(\quad)\text{s}}}{\partial t} = -r_1 - r_2 - r_4 - r_6 - r_7 - r_9 + r_3 + r_5 + r_8 + r_{10} + 7 \cdot (r_{26} + r_{27} + r_{28} + r_{29} + r_{30} + r_{31}) + 4 \cdot (r_{32} + r_{33} + r_{34} + r_{35} + r_{36} + r_{37}) + 6 \cdot (r_{38} + r_{39} + r_{40} + r_{41} + r_{42} + r_{43}) + 3 \cdot (r_{44} + r_{45} + r_{46} + r_{47} + r_{48} + r_{49}) \quad 8-117$$

$$\frac{\partial c_{(216\text{OH})\text{s}}}{\partial t} = -r_8 - r_{11} + r_7 + r_{12} + r_{20} + r_{21} + r_{22} + r_{23} + r_{24} \quad 8-118$$

$$\frac{\partial c_{(218\text{OH})\text{s}}}{\partial t} = -r_{10} - r_{12} + r_9 + r_{11} + r_{21} + r_{22} + r_{23} + r_{24} + r_{25} \quad 8-119$$

$$\frac{\partial c_{(1616\text{Acr})\text{ads}}}{\partial t} = -r_{17} - r_{20} - r_{21} - r_{26} - r_{29} - r_{32} - r_{35} - r_{38} - r_{41} - r_{44} - r_{47} + r_{13} \quad 8-120$$

$$\frac{\partial c_{(1618\text{Acr})\text{ads}}}{\partial t} = -r_{18} - r_{22} - r_{23} - r_{27} - r_{30} - r_{33} - r_{36} - r_{39} - r_{42} - r_{45} - r_{48} + r_{14} + r_{15} \quad 8-121$$

$$\frac{\partial c_{(1818\text{Acr})\text{ads}}}{\partial t} = -r_{19} - r_{24} - r_{25} - r_{28} - r_{31} - r_{34} - r_{37} - r_{40} - r_{43} - r_{46} - r_{49} + r_{16} \quad 8-122$$

$$\frac{\partial c_{(160)\text{b}}}{\partial t} = -r_4 + r_3 \quad 8-123$$

$$\frac{\partial c_{(180)\text{b}}}{\partial t} = -r_6 + r_5 \quad 8-124$$

$$\frac{\partial c_{(\quad)\text{b}}}{\partial t} = -r_3 - r_5 + r_4 + r_6 \quad 8-125$$

$$r_1 = k_{\text{reox}} \cdot c_{16\text{O}_2} \cdot c_{(\quad)\text{s}} \quad 8-126$$

$$r_2 = k_{\text{reox}} \cdot c_{18\text{O}_2} \cdot c_{(\quad)\text{s}} \quad 8-127$$

$$r_3 = k_{\text{bulk}} \cdot c_{(\text{ })b} \cdot c_{(16O)s} \quad 8-128$$

$$r_4 = k_{\text{bulk}} \cdot c_{(\text{ })s} \cdot c_{(16O)b} \quad 8-129$$

$$r_5 = k_{\text{bulk}} \cdot c_{(\text{ })b} \cdot c_{(18O)s} \quad 8-130$$

$$r_6 = k_{\text{bulk}} \cdot c_{(\text{ })s} \cdot c_{(18O)b} \quad 8-131$$

$$r_7 = k_{\text{OH,ads}} \cdot c_{16H_2O} \cdot c_{(\text{ })s} \quad 8-132$$

$$r_8 = k_{\text{OH,des}} \cdot c_{(16OH)s} \quad 8-133$$

$$r_9 = k_{\text{OH,ads}} \cdot c_{18H_2O} \cdot c_{(\text{ })s} \quad 8-134$$

$$r_{10} = k_{\text{OH,des}} \cdot c_{(18OH)s} \quad 8-135$$

$$r_{11} = k_{\text{Acr,tausch}} \cdot c_{(16OH)s} \cdot c_{18Acr} \quad 8-136$$

$$r_{12} = k_{\text{Acr,tausch}} \cdot c_{(18OH)s} \cdot c_{16Acr} \quad 8-137$$

$$r_{13} = k_{\text{Acr,ads}} \cdot c_{16Acr} \cdot c_{(16O)s} \quad 8-138$$

$$r_{14} = k_{\text{Acr,ads}} \cdot c_{18Acr} \cdot c_{(16O)s} \quad 8-139$$

$$r_{15} = k_{\text{Acr,ads}} \cdot c_{16Acr} \cdot c_{(18O)s} \quad 8-140$$

$$r_{16} = k_{\text{Acr,ads}} \cdot c_{18Acr} \cdot c_{(18O)s} \quad 8-141$$

$$r_{17} = k_{\text{Acr,des}} \cdot c_{(1616Acr)ads} \quad 8-142$$

$$r_{18} = 0,5 \cdot k_{\text{Acr,des}} \cdot c_{(1618Acr)ads} \quad 8-143$$

$$r_{19} = k_{\text{Acr,des}} \cdot c_{(1818Acr)ads} \quad 8-144$$

$$r_{20} = k_{\text{Acs}} \cdot c_{(1616Acr)ads} \cdot c_{16H_2O} \quad 8-145$$

$$r_{21} = 0,5 \cdot k_{\text{Acs}} \cdot c_{(1616Acr)ads} \cdot c_{18H_2O} \quad 8-146$$

$$r_{22} = 0,5 \cdot k_{\text{Acs}} \cdot c_{(1618Acr)ads} \cdot c_{16H_2O} \quad 8-147$$

$$r_{23} = 0,5 \cdot k_{\text{Acs}} \cdot c_{(1618Acr)ads} \cdot c_{18H_2O} \quad 8-148$$

$$r_{24} = 0,5 \cdot k_{\text{Acs}} \cdot c_{(1818Acr)ads} \cdot c_{16H_2O} \quad 8-149$$

$$r_{25} = k_{\text{Acs}} \cdot c_{(1818Acr)ads} \cdot c_{18H_2O} \quad 8-150$$

$r_{26} = k_{\text{CO}_2} \cdot c_{(1616\text{Acr})\text{ads}} \cdot c_{(16\text{O})\text{s}}$	8-151
$r_{27} = k_{\text{CO}_2} \cdot c_{(1618\text{Acr})\text{ads}} \cdot c_{(16\text{O})\text{s}}$	8-152
$r_{28} = k_{\text{CO}_2} \cdot c_{(1818\text{Acr})\text{ads}} \cdot c_{(16\text{O})\text{s}}$	8-153
$r_{29} = k_{\text{CO}_2} \cdot c_{(1616\text{Acr})\text{ads}} \cdot c_{(18\text{O})\text{s}}$	8-154
$r_{30} = k_{\text{CO}_2} \cdot c_{(1618\text{Acr})\text{ads}} \cdot c_{(18\text{O})\text{s}}$	8-155
$r_{31} = k_{\text{CO}_2} \cdot c_{(1818\text{Acr})\text{ads}} \cdot c_{(18\text{O})\text{s}}$	8-156
$r_{32} = k_{\text{CO}} \cdot c_{(1616\text{Acr})\text{ads}} \cdot c_{(16\text{O})\text{s}}$	8-157
$r_{33} = k_{\text{CO}} \cdot c_{(1618\text{Acr})\text{ads}} \cdot c_{(16\text{O})\text{s}}$	8-158
$r_{34} = k_{\text{CO}} \cdot c_{(1818\text{Acr})\text{ads}} \cdot c_{(16\text{O})\text{s}}$	8-159
$r_{35} = k_{\text{CO}} \cdot c_{(1616\text{Acr})\text{ads}} \cdot c_{(18\text{O})\text{s}}$	8-160
$r_{36} = k_{\text{CO}} \cdot c_{(1618\text{Acr})\text{ads}} \cdot c_{(18\text{O})\text{s}}$	8-161
$r_{37} = k_{\text{CO}} \cdot c_{(1818\text{Acr})\text{ads}} \cdot c_{(18\text{O})\text{s}}$	8-162
$r_{38} = k_{\text{CO}_2, \text{folge}} \cdot c_{1616\text{Acs}} \cdot c_{(16\text{O})\text{s}}$	8-163
$r_{39} = k_{\text{CO}_2, \text{folge}} \cdot c_{1618\text{Acs}} \cdot c_{(16\text{O})\text{s}}$	8-164
$r_{40} = k_{\text{CO}_2, \text{folge}} \cdot c_{1818\text{Acs}} \cdot c_{(16\text{O})\text{s}}$	8-165
$r_{41} = k_{\text{CO}_2, \text{folge}} \cdot c_{1616\text{Acs}} \cdot c_{(18\text{O})\text{s}}$	8-166
$r_{42} = k_{\text{CO}_2, \text{folge}} \cdot c_{1618\text{Acs}} \cdot c_{(18\text{O})\text{s}}$	8-167
$r_{43} = k_{\text{CO}_2, \text{folge}} \cdot c_{1818\text{Acs}} \cdot c_{(18\text{O})\text{s}}$	8-168
$r_{44} = k_{\text{CO, folge}} \cdot c_{1616\text{Acs}} \cdot c_{(16\text{O})\text{s}}$	8-169
$r_{45} = k_{\text{CO, folge}} \cdot c_{1618\text{Acs}} \cdot c_{(16\text{O})\text{s}}$	8-170
$r_{46} = k_{\text{CO, folge}} \cdot c_{1818\text{Acs}} \cdot c_{(16\text{O})\text{s}}$	8-171
$r_{47} = k_{\text{CO, folge}} \cdot c_{1616\text{Acs}} \cdot c_{(18\text{O})\text{s}}$	8-172

$$r_{48} = k_{\text{CO,folge}} \cdot c_{1618\text{Acs}} \cdot c_{(18\text{O})\text{s}} \quad 8-173$$

$$r_{49} = k_{\text{CO,folge}} \cdot c_{1818\text{Acs}} \cdot c_{(18\text{O})\text{s}} \quad 8-174$$

8.2.6 Wasser beschleunigt die Adsorption von Acrolein

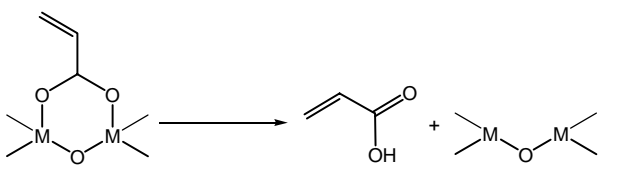
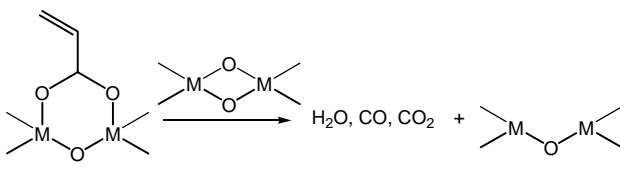
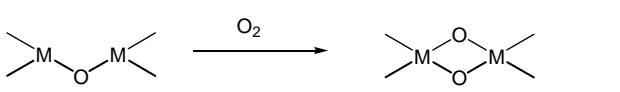
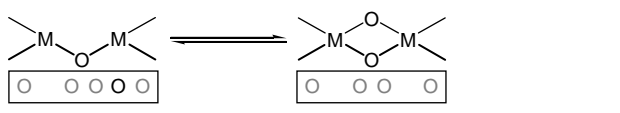
Zuletzt soll in der Modelldiskriminierung die verstärkte Adsorption von Acrolein an den OH-Gruppen auf der Katalysatoroberfläche als Ursache für den Einfluss von Wasser betrachtet werden.

Modell „Adsorption Acrolein“ (Kurzbeschreibung): OH-Gruppen reagieren mit Acrolein zu einem Oberflächenacetal unter Abspaltung von Wasser. Das Intermediat reagiert zu Acrylsäure und mit weiterem Gittersauerstoff zu den Totaloxidaionsprodukten. Zwei Fälle werden betrachtet:

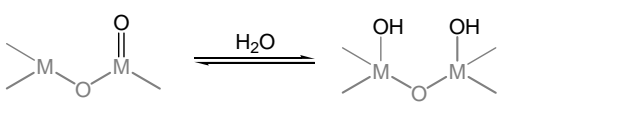
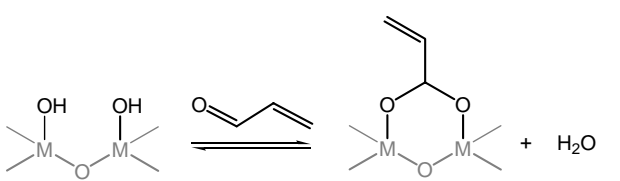
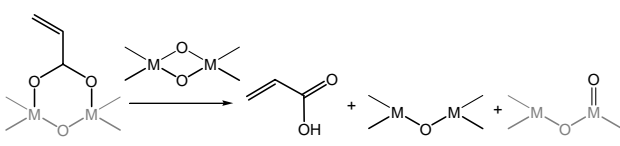
- Wasser adsorbiert an den redoxaktiven Zentren und belegt somit Zentren, die für die Totaloxidation aktiv sind.
- Wasser adsorbiert an separaten Adsorptionszentren, so dass durch die Anwesenheit von Wasser die Anzahl an für die Oxidation von Acrolein zur Verfügung stehenden Zentren nicht beeinflusst wird.

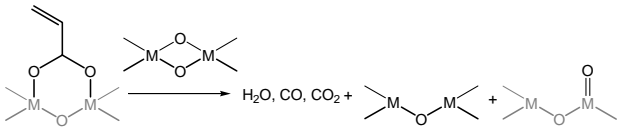
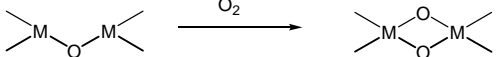
Tab. 8-6: Beschreibung des Modells „Adsorption Acrolein“ anhand der im Modell implementierten Kinetikschritte und Formelbilder.

a) An der Oberfläche bilden sich an einem Adsorptionszentrum OH-Gruppen aus.	
$[\text{O}]_{\text{s}} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow [\text{2OH}]_{\text{s}}$	
An den OH-Gruppen adsorbiert Acrolein unter Ausbildung eines Acetals, Wasser wird wieder frei.	
$[\text{2OH}]_{\text{s}} + \text{Acr} \leftrightarrow [\text{Acr}]_{\text{ads}} + \text{H}_2\text{O}$	
Das Acetal kann weiter zur Acrylsäure reagieren.	

$[Acr]_{ads} \rightarrow Acs + []_s$	
Dieselben, nicht von Wasser belegten Zentren reagieren mit dem Acetal zu den Totaloxidationsprodukten.	
$3 [O]_s + [Acr]_{ads} \rightarrow 3 CO + 2 H_2O + 4 []_s$ $6 [O]_s + [Acr]_{ads} \rightarrow 3 CO_2 + 2 H_2O + 7 []_s$	
Die reduzierten Zentren werden durch Sauerstoff aus der Gasphase reoxidiert.	
$[]_s + 0,5 O_2 \rightarrow [O]_s$	
Die Beteiligung des Bulksauerstoffs wird durch folgende Reaktion beschrieben:	
$[]_s + [O]_B \leftrightarrow [O]_s + []_B$	

b) An der Oberfläche bilden sich an einem Adsorptionszentrum (gekennzeichnet mit dem Index „ads“, graue Formelbilder) OH-Gruppen aus.

$[O]_{ads} + H_2O \leftrightarrow [2OH]_{ads}$	
Acrolein adsorbiert an den OH-Gruppen unter Ausbildung eines Acetals.	
$[2OH]_{ads} + Acr \leftrightarrow [Acr]_{ads} + H_2O$	
Mit benachbarten redoxaktiven Zentren (gekennzeichnet mit dem Index „redox“, schwarze Formelbilder) reagiert das Oberflächenintermediat zu Acrylsäure	
$[Acr]_{ads} + [O]_{redox} \rightarrow Acs + []_{redox} + [O]_{ads}$	
und zu den Totaloxidationsprodukten.	

$4 [O]_{\text{redox}} + [Acr]_{\text{ads}} \rightarrow 3 CO + 2 H_2O + 4 []_{\text{redox}} + [O]_{\text{ads}}$ $7 [O]_{\text{redox}} + [Acr]_{\text{ads}} \rightarrow 3 CO_2 + 2 H_2O + 7 []_{\text{redox}} + [O]_{\text{ads}}$	
Die reduzierten Zentren werden durch Sauerstoff aus der Gasphase reoxidiert.	
$[]_{\text{redox}} + 0,5 O_2 \rightarrow [O]_{\text{redox}}$	

Neben der Bildung von neuen Selektivzentren, der beschleunigten Reoxidation des Katalysators oder der beschleunigten Desorption der Acrylsäure von der Katalysatoroberfläche ist eine weitere Möglichkeit, die Umsatzsteigerung durch Wasser zu beschreiben, eine schnellere Adsorption von Acrolein an der Oberfläche bzw. an Oberflächenhydroxylgruppen. Dieser Ansatz wurde aus den Beobachtungen der $H_2^{18}O$ -SSITKA entwickelt: Das Modell ist als einziges in der Lage, den beobachteten Sauerstofftausch zwischen Acrolein und Wasser zu beschreiben. Dazu wird die Adsorption von Acrolein an OH-Gruppen auf der Oberfläche unter Bildung eines Acetals formuliert. Die Ausbildung des Acetals ist reversibel, so kann Sauerstoff aus dem Wasser in das Acrolein eingebaut werden. Durch eine größere Zahl an Adsorptionsplätzen in Gegenwart von Wasser beschreibt das Modell auch ohne die Einführung der Folgereaktion der Acrylsäure die verstärkte Acrylsäure- und Totaloxidationsproduktbildung.

Zwei Modelle werden verglichen. **a)** Wasser wird an denselben Zentren adsorbiert, die auch für die Oxidation aktiv sind, somit beeinflusst die Gegenwart von Wasser die Anzahl der für die Oxidation zur Verfügung stehenden Aktivzentren. **b)** Die OH-Gruppen werden an anderen Zentren gebildet und sorgen nur für eine beschleunigte Adsorption des Acroleins. Die Anzahl der für die Oxidation zur Verfügung stehenden Aktivzentren wird von Wasser nicht beeinflusst.

Über das gebildete Acetal kann in beiden Fällen durch Rückreaktion direkt der beobachtete Sauerstofftausch zwischen Acrolein und Wasser beschrieben werden.

Ohne die Bestimmung der Konzentration des Acetals, der OH-Gruppen auf der Oberfläche und des aktiven Sauerstoffs kann die Parameterschätzung zwar keine

eindeutige Lösung liefern, eine Modelldiskriminierung ist dennoch möglich. Durch die gleichzeitige Anpassung des Modells an die Messdaten mit und ohne Wasser konnte *ein* Parametersatz gefunden werden, der beide Messungen beschreiben kann.

Im Fall **a)** kann eine ausreichende Erhöhung der OH-Gruppen auf der Oberfläche und somit die Umsatzsteigerung durch die Zugabe von Wasser erzielt werden. Das Ergebnis ist in Abb. 8-11 abgebildet.

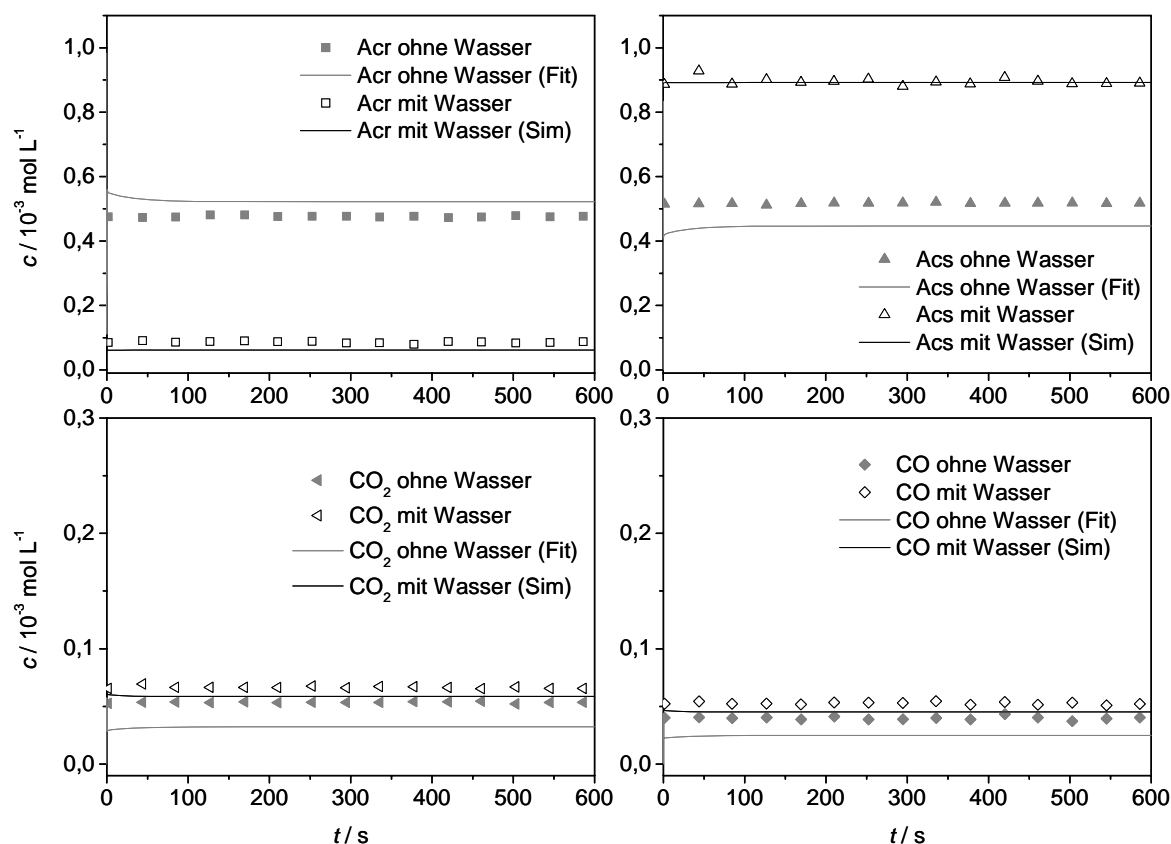


Abb. 8-11: Modell „Adsorption Acrolein“, Fall a). Ergebnis der Anpassung des Modells an die Messung ohne Wasser und die Simulation der stationären Werte mit Wasser bei $T = 330\text{ °C}$ mit demselben Parametersatz.

Das Modell beschreibt die Trends der Messwerte gut. Die **Umsatzsteigerung** und **Selektivitätssteigerung** wird erzielt. Sowohl die Acrylsäurebildungsgeschwindigkeit als auch die Bildungsgeschwindigkeiten von CO und CO₂ steigen. Mit diesem Modell wird im folgenden Abschnitt der Isotopentausch simuliert werden, um den Einfluss von Wasser auf die Isotopenverhältnisse und Relaxationszeiten zu prüfen.

Im Fall **b)**, in dem die Adsorption von Wasser an gesonderten Oberflächenzentren abläuft und die Anzahl an redoxaktiven Zentren dadurch nicht vermindert wird, wird die **Umsatzsteigerung** durch die Wasserzugabe wiedergegeben. Alle Konzentrationen werden sehr gut getroffen. Die **Selektivität** bleibt aber **konstant**, da durch Wasser der für die Totaloxidation und Selektivoxidation zur Verfügung stehende Sauerstoff nicht beeinflusst wird.

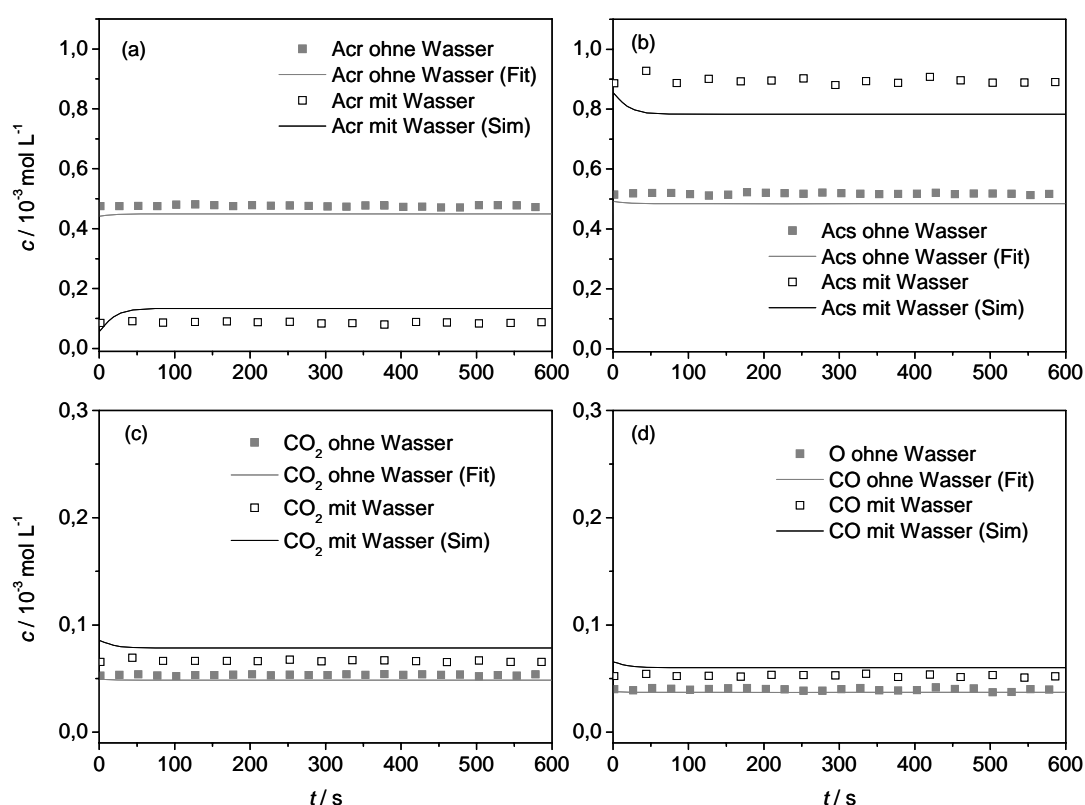


Abb. 8-12: Modell „Adsorption Acrolein“, Fall b). Ergebnis der Simulation der stationären Werte mit und ohne Wasser bei $T = 330^\circ\text{C}$ mit denselben k -Werten. Die k -Werte wurden durch die gleichzeitige Anpassung des Modells an beide Messungen gefunden.

Der Einfluss von Wasser kann also auch mit einem Modell beschrieben werden, in dem Wasser zur verstärkten Adsorption von Acrolein führt. Dabei wird die Selektivität der Reaktion nur dann entsprechend der Messwerte beeinflusst, wenn die Adsorption von Wasser an den redoxaktiven Zentren und nicht an separaten Adsorptionsplätzen erfolgt.

Für die vollständige Simulation der SSITKA wird aus diesem Grund nur die Variante a) des Modells „Adsorption Acrolein“ weiter verwendet. Das PDE-System zur Simulation

der $^{18}\text{O}_2$ -SSITKA beinhaltet neben den Rand- und Anfangsbedingungen (vgl. 8.1.4 und 8.1.5) folgende Gleichungen:

$$\frac{\partial c_{16\text{O}_2, \text{v}}}{\partial t} = -w_{\text{v}} \cdot \frac{\partial c_{16\text{O}_2, \text{v}}}{\partial x_{\text{v}}} + D_{\text{ax}, \text{v}} \cdot \frac{\partial^2 c_{16\text{O}_2, \text{v}}}{\partial x_{\text{v}}^2} \quad 8-175$$

$$\frac{\partial c_{18\text{O}_2, \text{v}}}{\partial t} = -w_{\text{v}} \cdot \frac{\partial c_{18\text{O}_2, \text{v}}}{\partial x_{\text{v}}} + D_{\text{ax}, \text{v}} \cdot \frac{\partial^2 c_{18\text{O}_2, \text{v}}}{\partial x_{\text{v}}^2} \quad 8-176$$

$$\frac{\partial c_{16\text{O}_2}}{\partial t} = -w \cdot \frac{\partial c_{16\text{O}_2}}{\partial x} + D_{\text{ax}} \cdot \frac{\partial^2 c_{16\text{O}_2}}{\partial x^2} - 0,5 \cdot r_1 \quad 8-177$$

$$\frac{\partial c_{18\text{O}_2}}{\partial t} = -w \cdot \frac{\partial c_{18\text{O}_2}}{\partial x} + D_{\text{ax}} \cdot \frac{\partial^2 c_{18\text{O}_2}}{\partial x^2} - 0,5 \cdot r_2 \quad 8-178$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial c_{16\text{H}_2\text{O}}}{\partial t} = & -w \cdot \frac{\partial c_{16\text{H}_2\text{O}}}{\partial x} + D_{\text{ax}} \cdot \frac{\partial^2 c_{16\text{H}_2\text{O}}}{\partial x^2} - r_7 - r_{13} - r_{20} - r_{22} - r_{24} + r_8 + r_{12} + r_{14} + r_{15} + r_{16} \\ & + r_{17} + r_{18} + 2 \cdot (r_{29} + r_{30} + r_{31} + r_{35} + r_{36} + r_{37}) \end{aligned} \quad 8-179$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial c_{18\text{H}_2\text{O}}}{\partial t} = & -w \cdot \frac{\partial c_{18\text{H}_2\text{O}}}{\partial x} + D_{\text{ax}} \cdot \frac{\partial^2 c_{18\text{H}_2\text{O}}}{\partial x^2} - r_9 - r_{11} - r_{21} - r_{23} - r_{25} + r_{10} + r_{12} + r_{15} + r_{16} + r_{17} \\ & + r_{18} + r_{19} + 2 \cdot (r_{32} + r_{33} + r_{34} + r_{38} + r_{39} + r_{40}) \end{aligned} \quad 8-180$$

$$\frac{\partial c_{16\text{Acr}}}{\partial t} = -w \cdot \frac{\partial c_{16\text{Acr}}}{\partial x} + D_{\text{ax}} \cdot \frac{\partial^2 c_{16\text{Acr}}}{\partial x^2} - r_{14} - r_{16} - r_{18} + r_{20} + r_{21} + r_{22} + r_{23} + r_{24} \quad 8-181$$

$$\frac{\partial c_{18\text{Acr}}}{\partial t} = -w \cdot \frac{\partial c_{18\text{Acr}}}{\partial x} + D_{\text{ax}} \cdot \frac{\partial^2 c_{18\text{Acr}}}{\partial x^2} - r_{15} - r_{17} - r_{19} + r_{21} + r_{22} + r_{23} + r_{24} + r_{25} \quad 8-182$$

$$\frac{\partial c_{1616\text{Acs}}}{\partial t} = -w \cdot \frac{\partial c_{1616\text{Acs}}}{\partial x} + D_{\text{ax}} \cdot \frac{\partial^2 c_{1616\text{Acs}}}{\partial x^2} + r_{26} \quad 8-183$$

$$\frac{\partial c_{1618\text{Acs}}}{\partial t} = -w \cdot \frac{\partial c_{1618\text{Acs}}}{\partial x} + D_{\text{ax}} \cdot \frac{\partial^2 c_{1618\text{Acs}}}{\partial x^2} + r_{27} \quad 8-184$$

$$\frac{\partial c_{1818\text{Acs}}}{\partial t} = -w \cdot \frac{\partial c_{1818\text{Acs}}}{\partial x} + D_{\text{ax}} \cdot \frac{\partial^2 c_{1818\text{Acs}}}{\partial x^2} + r_{28} \quad 8-185$$

$$\frac{\partial c_{\Sigma\text{CO}_2}}{\partial t} = -w \cdot \frac{\partial c_{\Sigma\text{CO}_2}}{\partial x} + D_{\text{ax}} \cdot \frac{\partial^2 c_{\Sigma\text{CO}_2}}{\partial x^2} + 3 \cdot (r_{29} + r_{30} + r_{31} + r_{32} + r_{33} + r_{34}) \quad 8-186$$

$$\frac{\partial c_{\Sigma\text{CO}}}{\partial t} = -w \cdot \frac{\partial c_{\Sigma\text{CO}}}{\partial x} + D_{\text{ax}} \cdot \frac{\partial^2 c_{\Sigma\text{CO}}}{\partial x^2} + 3 \cdot (r_{35} + r_{36} + r_{37} + r_{38} + r_{39} + r_{40}) \quad 8-187$$

$$\frac{\partial c_{(16O)s}}{\partial t} = -r_3 - r_7 - r_{11} - 6 \cdot (r_{29} + r_{30} + r_{31}) - 3 \cdot (r_{35} + r_{36} + r_{37}) + r_1 + r_4 + r_8 + r_{12} \quad 8-188$$

$$\frac{\partial c_{(18O)s}}{\partial t} = -r_5 - r_9 - r_{13} - 6 \cdot (r_{32} + r_{33} + r_{34}) - 3 \cdot (r_{38} + r_{39} + r_{40}) + r_2 + r_6 + r_{10} + r_{12} \quad 8-189$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial c_{()s}}{\partial t} = & -r_1 - r_2 - r_4 - r_6 + r_{26} + r_{27} + r_{28} \\ & + 7 \cdot (r_{29} + r_{30} + r_{31} + r_{32} + r_{33} + r_{34}) + 4 \cdot (r_{35} + r_{36} + r_{37} + r_{38} + r_{39} + r_{40}) \end{aligned} \quad 8-190$$

$$\frac{\partial c_{(216OH)s}}{\partial t} = -r_8 - r_{14} - r_{15} + r_7 + r_{20} + r_{21} + r_{22} \quad 8-191$$

$$\frac{\partial c_{(21618OH)s}}{\partial t} = -r_{12} - r_{16} - r_{17} + r_{11} + r_{13} + r_{21} + r_{22} + r_{23} + r_{24} \quad 8-192$$

$$\frac{\partial c_{(21818OH)s}}{\partial t} = -r_{10} - r_{18} - r_{19} + r_9 + r_{23} + r_{24} + r_{25} \quad 8-193$$

$$\frac{\partial c_{(1616Acr)ads}}{\partial t} = -r_{20} - r_{21} - r_{26} - r_{29} - r_{32} - r_{35} - r_{38} + r_{14} + r_{15} + r_{16} \quad 8-194$$

$$\frac{\partial c_{(1618Acr)ads}}{\partial t} = -r_{22} - r_{23} - r_{27} - r_{30} - r_{33} - r_{36} - r_{39} + r_{15} - r_{16} - r_{17} + r_{18} \quad 8-195$$

$$\frac{\partial c_{(1818Acr)ads}}{\partial t} = -r_{24} - r_{25} - r_{28} - r_{31} - r_{34} - r_{37} - r_{40} + r_{17} + r_{18} + r_{19} \quad 8-196$$

$$\frac{\partial c_{(16O)b}}{\partial t} = -r_4 + r_3 \quad 8-197$$

$$\frac{\partial c_{(18O)b}}{\partial t} = -r_6 + r_5 \quad 8-198$$

$$\frac{\partial c_{()b}}{\partial t} = -r_3 - r_5 + r_4 + r_6 \quad 8-199$$

$$r_1 = k_{\text{reox}} \cdot c_{16O2} \cdot c_{()s} \quad 8-200$$

$$r_2 = k_{\text{reox}} \cdot c_{18O2} \cdot c_{()s} \quad 8-201$$

$$r_3 = k_{\text{bulk}} \cdot c_{()b} \cdot c_{(16O)s} \quad 8-202$$

$$r_4 = k_{\text{bulk}} \cdot c_{()s} \cdot c_{(16O)b} \quad 8-203$$

$$r_5 = k_{\text{bulk}} \cdot c_{()b} \cdot c_{(18O)s} \quad 8-204$$

$r_6 = k_{\text{bulk}} \cdot c_{(\text{)s}} \cdot c_{(18\text{O})\text{b}}$	8-205
$r_7 = k_{\text{OH,ads}} \cdot c_{16\text{H}_2\text{O}} \cdot c_{(16\text{O})\text{s}}$	8-206
$r_8 = k_{\text{OH,des}} \cdot c_{(21616\text{OH})\text{s}}$	8-207
$r_9 = k_{\text{OH,ads}} \cdot c_{18\text{H}_2\text{O}} \cdot c_{(18\text{O})\text{s}}$	8-208
$r_{10} = k_{\text{OH,des}} \cdot c_{(21818\text{OH})\text{s}}$	8-209
$r_{11} = k_{\text{OH,ads}} \cdot c_{18\text{H}_2\text{O}} \cdot c_{(16\text{O})\text{s}}$	8-210
$r_{12} = 0,5 \cdot k_{\text{OH,des}} \cdot c_{(21618\text{OH})\text{s}}$	8-211
$r_{13} = k_{\text{OH,ads}} \cdot c_{16\text{H}_2\text{O}} \cdot c_{(18\text{O})\text{s}}$	8-212
$r_{14} = k_{\text{Acr,ads}} \cdot c_{16\text{Acr}} \cdot c_{(21616\text{OH})\text{s}}$	8-213
$r_{15} = 0,5 \cdot k_{\text{Acr,ads}} \cdot c_{18\text{Acr}} \cdot c_{(21616\text{OH})\text{s}}$	8-214
$r_{16} = 0,5 \cdot k_{\text{Acr,ads}} \cdot c_{16\text{Acr}} \cdot c_{(21618\text{OH})\text{s}}$	8-215
$r_{17} = 0,5 \cdot k_{\text{Acr,ads}} \cdot c_{18\text{Acr}} \cdot c_{(21618\text{OH})\text{s}}$	8-216
$r_{18} = 0,5 \cdot k_{\text{Acr,ads}} \cdot c_{16\text{Acr}} \cdot c_{(21818\text{OH})\text{s}}$	8-217
$r_{19} = k_{\text{Acr,ads}} \cdot c_{18\text{Acr}} \cdot c_{(21818\text{OH})\text{s}}$	8-218
$r_{20} = k_{\text{Acr,ads}} \cdot c_{(1616\text{Acr})\text{ads}} \cdot c_{16\text{H}_2\text{O}}$	8-219
$r_{21} = 0,5 \cdot k_{\text{Acr,ads}} \cdot c_{(1616\text{Acr})\text{ads}} \cdot c_{18\text{H}_2\text{O}}$	8-220
$r_{22} = 0,5 \cdot k_{\text{Acr,ads}} \cdot c_{(1618\text{Acr})\text{ads}} \cdot c_{16\text{H}_2\text{O}}$	8-221
$r_{23} = 0,5 \cdot k_{\text{Acr,ads}} \cdot c_{(1618\text{Acr})\text{ads}} \cdot c_{18\text{H}_2\text{O}}$	8-222
$r_{24} = 0,5 \cdot k_{\text{Acr,ads}} \cdot c_{(1818\text{Acr})\text{ads}} \cdot c_{16\text{H}_2\text{O}}$	8-223
$r_{25} = k_{\text{Acr,ads}} \cdot c_{(1818\text{Acr})\text{ads}} \cdot c_{18\text{H}_2\text{O}}$	8-224
$r_{26} = k_{\text{Acs,des}} \cdot c_{(1616\text{Acr})\text{ads}}$	8-225
$r_{27} = k_{\text{Acs,des}} \cdot c_{(1618\text{Acr})\text{ads}}$	8-226
$r_{28} = k_{\text{Acs,des}} \cdot c_{(1818\text{Acr})\text{ads}}$	8-227

$r_{29} = k_{\text{CO}_2} \cdot c_{(1616\text{Acr})\text{ads}} \cdot c_{(16\text{O})\text{s}}$	8-228
$r_{30} = k_{\text{CO}_2} \cdot c_{(1618\text{Acr})\text{ads}} \cdot c_{(16\text{O})\text{s}}$	8-229
$r_{31} = k_{\text{CO}_2} \cdot c_{(1818\text{Acr})\text{ads}} \cdot c_{(16\text{O})\text{s}}$	8-230
$r_{32} = k_{\text{CO}_2} \cdot c_{(1616\text{Acr})\text{ads}} \cdot c_{(18\text{O})\text{s}}$	8-231
$r_{33} = k_{\text{CO}_2} \cdot c_{(1618\text{Acr})\text{ads}} \cdot c_{(18\text{O})\text{s}}$	8-232
$r_{34} = k_{\text{CO}_2} \cdot c_{(1818\text{Acr})\text{ads}} \cdot c_{(18\text{O})\text{s}}$	8-233
$r_{35} = k_{\text{CO}} \cdot c_{(1616\text{Acr})\text{ads}} \cdot c_{(16\text{O})\text{s}}$	8-234
$r_{36} = k_{\text{CO}} \cdot c_{(1618\text{Acr})\text{ads}} \cdot c_{(16\text{O})\text{s}}$	8-235
$r_{37} = k_{\text{CO}} \cdot c_{(1818\text{Acr})\text{ads}} \cdot c_{(16\text{O})\text{s}}$	8-236
$r_{38} = k_{\text{CO}} \cdot c_{(1616\text{Acr})\text{ads}} \cdot c_{(18\text{O})\text{s}}$	8-237
$r_{39} = k_{\text{CO}} \cdot c_{(1618\text{Acr})\text{ads}} \cdot c_{(18\text{O})\text{s}}$	8-238
$r_{40} = k_{\text{CO}} \cdot c_{(1818\text{Acr})\text{ads}} \cdot c_{(18\text{O})\text{s}}$	8-239

Auch mit den Modellen „Selektivzentren“ und „Beschleunigte Desorption“ wird das vollständige SSITKA-Experiment simuliert (siehe folgender Abschnitt 8.3). Alle drei Modelle konnten die stationären Werte der Messung mit und ohne Wasser mit einem Satz an kinetischen Parametern beschreiben (vgl. Abb. 8-6., Abb. 8-10 und Abb. 8-11).

8.3 Isotopenverteilung und Relaxationszeiten

8.3.1 $^{18}\text{O}_2$ -SSITKA

Die Steigerung von Umsatz und Selektivität bei gleichzeitiger Erhöhung von Totaloxidations- und Selektivoxidationsgeschwindigkeit konnte im stationären Fall mit den folgenden Modellen beschrieben werden:

- Modell „Selektivzentren“ mit Einführung von Parallel- und Folgeoxidation
- Modell „Desorption Acrylsäure“ mit Einführung von Parallel- und Folgeoxidation
- Modell „Adsorption Acrolein“ mit unterschiedlichen k -Werten für die Adsorption und Desorption von Wasser

Diese Modelle werden nun um die Reaktionen mit dem Sauerstoffisotop $^{18}\text{O}_2$ erweitert und das vollständige SSITKA-Experiment simuliert. Die Modelle werden anhand folgender Kriterien weiter bewertet:

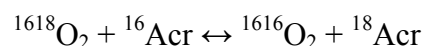
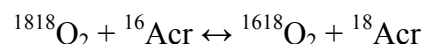
1. Markierungsgrad von Acrolein, Acrylsäure und Wasser nach 10 min $^{18}\text{O}_2$ -Dosierung
2. Relaxationszeit von Acrolein, Acrylsäure und Wasser
3. Beurteilung der Form der Relaxationskurven.

In den Messungen wurde beobachtet, dass bei gleicher Temperatur sowohl der Markierungsgrad als auch die Relaxationszeit der einzelnen Komponenten in den Experimenten mit und ohne Wasser ähnliche Werte erreicht. Bei gleichem Umsatz dagegen ist der Markierungsgrad der Komponenten in den Messungen mit Wasser kleiner, die Relaxationszeiten der Komponenten sind in den Messungen mit Wasser kürzer.

Im Modell „Selektivzentren“ entstehen durch die Reoxidation des Katalysators mit $^{18}\text{O}_2$ markierte Aktivzentren, an denen Wasser durch die reversible Adsorption Sauerstoff tauschen kann und selbst markiert entsteht. Die Acrylsäure, die mit Katalysatorsauerstoff gebildet wird, kann nach dem Sauerstoffsprung ebenfalls in markierter Form entstehen. Damit aber markiertes Acrolein und somit auch zweifach markierte Acrylsäure entstehen kann, muss in das Modell eine zusätzliche Reaktion eingeführt werden. Eine Tauschreaktion, in der Acrolein seinen Carbonylsauerstoff gegen markierten Sauerstoff

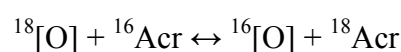
tauschen kann, ist notwendig, um das SSITKA-Experiment wiederzugeben. Folgende Reaktionsschritte sind dafür denkbar:

a) Der direkte Tausch zwischen Sauerstoff und Acrolein:



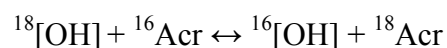
Ein direkter Tausch mit Gasphasensauerstoff kann aber ausgeschlossen werden, da kein gemischtmarkierter Sauerstoff gemessen wurde.

b) Der Sauerstofftausch zwischen Acrolein und Festkörpersauerstoff:



Der direkte Tausch zwischen Katalysatorsauerstoff und Acrolein konnte bei niedrigen Temperaturen nicht beobachtet werden, markiertes Acrolein entsteht erst in einem Temperaturbereich, in dem Acrolein auch umgesetzt wird. In diesem Fall entsteht durch die Totaloxidation bereits Wasser. Markiertes Acrolein entsteht in Gegenwart von Wasser bereits bei sehr niedrigen Temperaturen am Katalysator, weshalb als Tauschreaktion die folgende Reaktionsgleichung in das Modell eingeführt wurde:

c) Der Tausch zwischen Hydroxylgruppen auf der Katalysatoroberfläche und Acrolein:



Für die Simulation der SSITKA wurden die aus dem stationären Experiment ermittelten Daten verwendet. Nur der k -Wert für die neu eingeführte Tauschreaktion wurde an die Messwerte ohne Wasser angepasst. Die Messung mit Wasser im Feed wurde dann mit diesem Parametersatz simuliert. Das Ergebnis ist in Abb. 8-13 für die Messung bei $T = 330\text{ °C}$ dargestellt.

In Gegenwart von Wasser erfolgt die Einstellung der neuen stationären Werte nach dem Sprung von $^{16}\text{O}_2$ auf $^{18}\text{O}_2$ zu schnell. Der Markierungsgrad von Acrylsäure liegt in der Simulation von Wasser zu niedrig, der Markierungsgrad von Wasser zu hoch. Die Reaktion wird durch den Zusatz von Wasser zu stark beschleunigt, so dass bei 330 °C bereits Totalumsatz an Acrolein erreicht wird, der Markierungsgrad von Acrolein lässt sich deshalb nicht bestimmen.

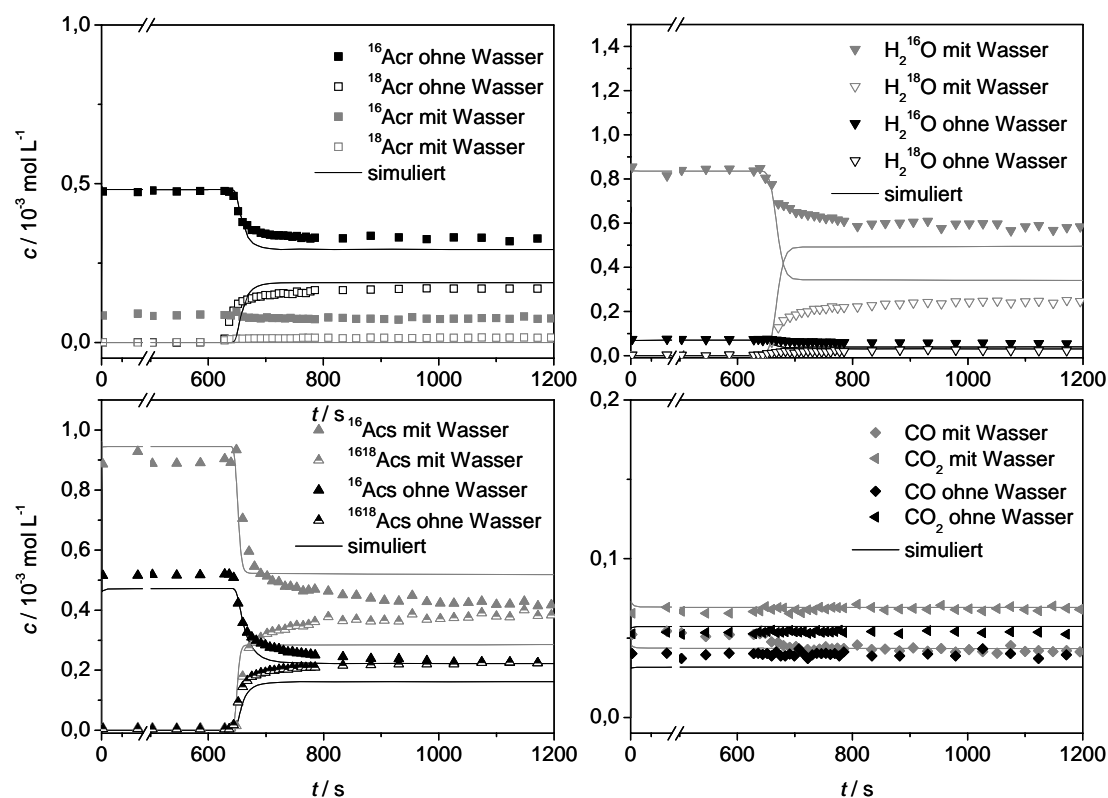
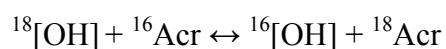


Abb. 8-13: Die Simulation der SSITKA mit und ohne Wasser mit dem Modell „Selektivzentren“. Die Einstellung der neuen stationären Werte nach dem Sprung von $^{16}\text{O}_2$ auf $^{18}\text{O}_2$ erfolgt in Gegenwart von Wasser tendenziell zu schnell. Der Markierungsgrad liegt in Gegenwart von Wasser für Acrylsäure zu niedrig, für Wasser zu hoch.

Das Modell „beschleunigte Desorption“ muss ebenfalls um die Tauschreaktion zur Bildung von markiertem Acrolein erweitert werden, aus den oben genannten Gründen wird auch hier die Reaktion



eingeführt.

Für die Simulation der SSITKA wurden die aus dem stationären Experiment ermittelten Daten verwendet. Nur der k -Wert für die neu eingeführte Tauschreaktion wurde an die Messwerte ohne Wasser angepasst. Die Messung mit Wasser im Feed wurde dann mit diesem Parametersatz simuliert. Abb. 8-14 zeigt das Ergebnis der Simulationen.

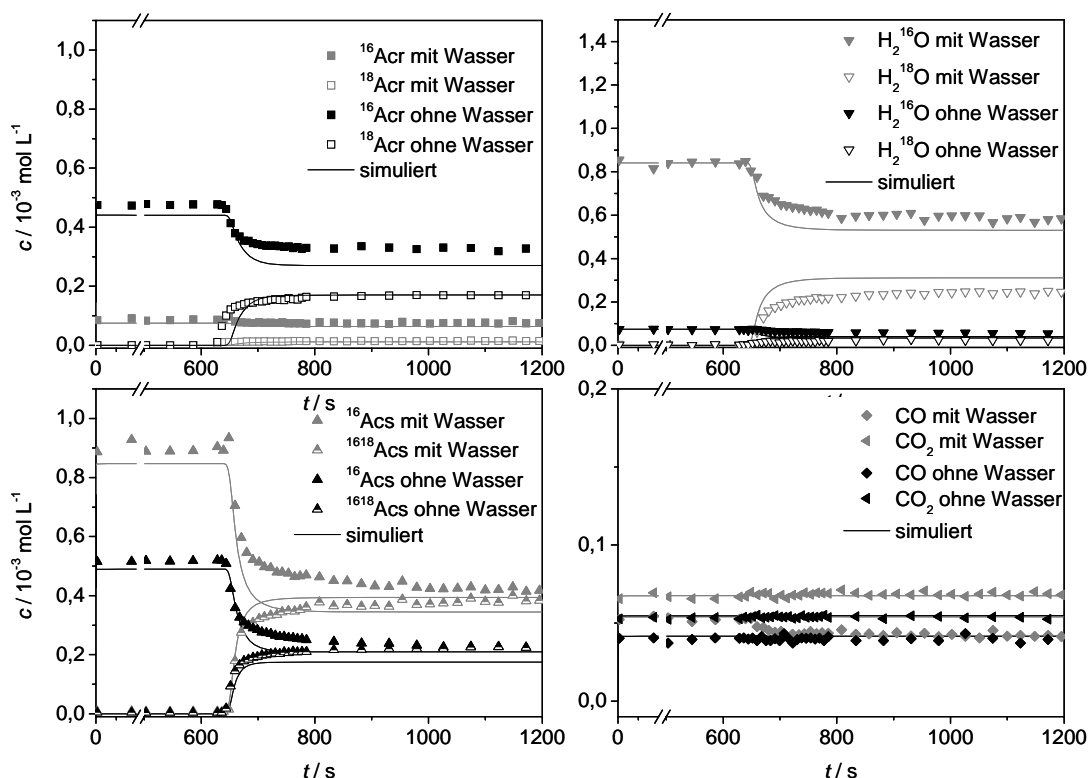


Abb. 8-14: Die Simulation der SSITKA mit dem Modell „Desorption Acrylsäure“ gibt die sich einstellenden Isotopenverhältnisse in Gegenwart und Abwesenheit von Wasser im Feed in guter Übereinstimmung wieder.

Die Simulation des Isotopensprungs mit dem Modell „Desorption Acrylsäure“ gibt die sich einstellenden Isotopenverhältnisse in Gegenwart und Abwesenheit von Wasser im Feed in guter Übereinstimmung wieder. Im Gegensatz zum Modell „Selektivzentren“ wird die Form der Relaxationskurve sowohl für die Messung mit als auch ohne Wasser gut nachgezeichnet. Die in der Simulation nach 10 min erreichten Markierungsgrade liegen nah an den durch die Messung ermittelten Werten.

Im Gegensatz zu den Modellen „Selektivzentren“ und „Desorption Acrylsäure“ beinhaltet das Modell „Adsorption Acrolein“ bereits die Möglichkeit zum Sauerstofftausch zwischen Wasser und Acrolein. Durch die reversible Ausbildung des Acetals aus Acrolein und Hydroxylgruppen an der Katalysatoroberfläche kann markiertes Acrolein entstehen. Abb. 8-15 zeigt das Ergebnis der Simulation des Isotopensprungs mit dem an die stationären Werte der Messung ohne Wasser angepassten Parametersatz.

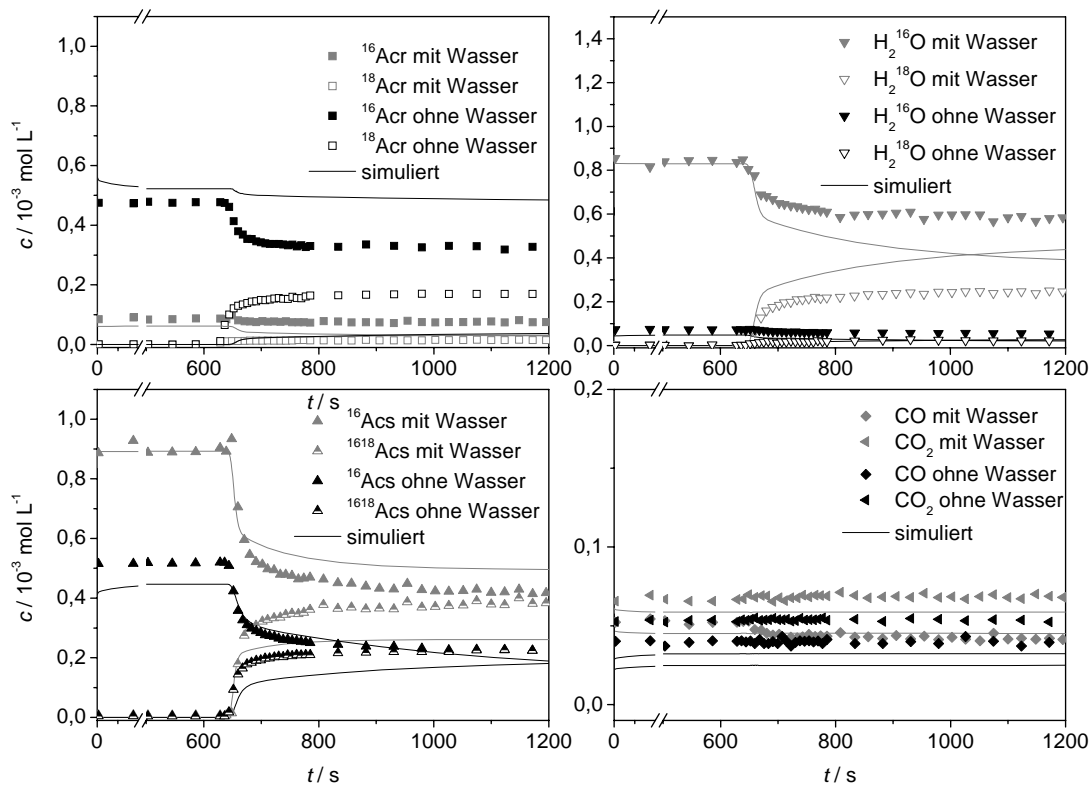


Abb. 8-15: Modell „Adsorption Acrolein“. Ergebnis der Simulation der $^{18}\text{O}_2$ -SSITKA mit und ohne Wasser mit dem im stationären Experiment ermittelten Parametersatz. Der Sauerstofftausch im Acrolein wird nicht so ausgeprägt wiedergegeben, wie er in der Messung erfasst wurde. Die Isotopenverhältnisse der anderen Komponenten Wasser und Acrylsäure hingegen werden dem Trend der Messungen entsprechend wiedergegeben.

Der Tausch des Acroleins wird in der Simulation der Messung ohne Wasser weniger ausgeprägt wiedergegeben, als er in der Messung erfasst wurde. Die Einstellung der neuen stationären Werte erfolgt in Abwesenheit von Wasser deutlich zu langsam. Insgesamt wird die Form der Relaxationskurven und der Markierungsgrad der einzelnen Komponenten nach 10 min unter $^{18}\text{O}_2$ aber besser wiedergegeben als im Modell „Selektivzentren“.

Im folgenden Kapitel 8.3.2 sollen die Modelle noch auf ihre Eignung geprüft werden, die H_2^{18}O -SSITKA mit demselben Parametersatz zu beschreiben, der zur Simulation der stationären Experimente und der $^{18}\text{O}_2$ -SSITKA verwendet wurde. Für diesen letzten Schritt werden nur noch die Modelle „Desorption Acrylsäure“ und „Adsorption Acrolein“ verwendet, da diese neben den Trends in Relaxationszeit und Isotopenverhältnissen auch die absoluten Werte und die Form der Relaxationskurven deutlich besser beschreiben können als das Modell „Selektivzentren“.

8.3.2 $H_2^{18}O$ -SSITKA

Die Modelle „Desorption Acrylsäure“ und „Adsorption Acrolein“ sind in der Lage sowohl die Umsatz- und Selektivitätssteigerung als auch die Trends bei den Isotopenverhältnissen und Relaxationszeiten und die Form der Relaxationskurven der $^{18}O_2$ -SSITKA durch die Zugabe von Wasser zu beschreiben. Für die Simulation der Messungen mit und ohne Wasser wurde dabei derselbe Satz an kinetischen Parametern verwendet. Nur die Zugabe von Wasser im Feed führt in der Simulation zur Veränderung der Konzentrationsprofile.

Die Simulation der $H_2^{18}O$ -SSITKA bei $T = 330\text{ °C}$ wurde also mit demselben Satz an kinetischen Parametern durchgeführt. Das Modell zur Simulation der $^{18}O_2$ -SSITKA beinhaltet bereits alle Reaktionsschritte, die zur Beschreibung der $H_2^{18}O$ -SSITKA notwendig sind. Im Modell müssen die unterschiedlichen Verweilzeiten von Wasser im Gegensatz zum Sauerstoff in der Peripherie der Anlage berücksichtigt (Tab.8-1) und der im Modell implementierte Sprung von $^{16}O_2$ auf $^{18}O_2$ gegen den Sprung von $H_2^{16}O$ auf $H_2^{18}O$ ersetzt werden.

Abb. 8-16 zeigt zunächst das Ergebnis der Simulation der $H_2^{18}O$ -SSITKA mit dem Modell „Desorption Acrylsäure“, in dem Wasser die Acrylsäure von der Oberfläche verdrängt, bevor der Vorläufer auf der Katalysatoroberfläche weiter zu den Totaloxidationsprodukten umgesetzt wird.

Das Modell gibt auch im Falle der $H_2^{18}O$ -SSITKA den Einbau von markiertem Sauerstoff in die Acrylsäure wieder. Im Vergleich zur $^{18}O_2$ -SSITKA mit H_2O war während der $H_2^{18}O$ -SSITKA mehr Wasser im Feed. Das führt dazu, dass in der Simulation bereits Vollumsatz an Acrolein erreicht wird. Der Tausch zwischen Acrolein und Wasser kann hier deshalb nicht beurteilt werden. Die Relaxationszeiten sind sehr schnell. Zwar ist der Trend ebenfalls richtig, dass Sauerstoff aus dem Wasser schneller in die Oxidationsprodukte eingebaut wird als Gasphasensauerstoff, die Form der Relaxationskurven wird aber nicht gut wiedergegeben.

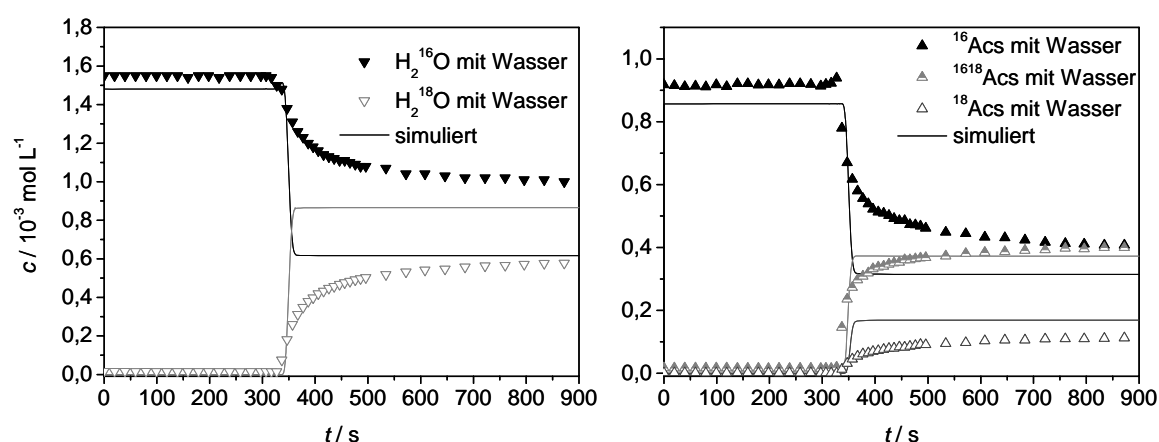


Abb. 8-16: Simulation der H_2^{18}O -SSITKA mit dem Modell „Desorption Acrylsäure“. Die Einstellung der Isotopenverhältnisse erfolgt in der Simulation sehr schnell. Die Isotopenverhältnisse in der Acrylsäure werden zwar recht gut getroffen, die Relaxationszeiten sind aber zu kurz. Auch die Relaxationszeit der Wasserkonzentration ist sehr kurz, der Markierungsgrad liegt im Gegensatz zu den Messwerten zu stark auf Seiten der unmarkierten Komponente. Acrolein ist nicht abgebildet, da in der Simulation bereits Vollumsatz erzielt wird.

Im Modell „Adsorption Acrolein“ wird die Umsatzsteigerung in Gegenwart von Wasser dadurch erzielt, dass sich mehr OH-Gruppen auf der Oberfläche bilden, an denen Acrolein unter Ausbildung eines Acetals adsorbiert, dieses Acetal wird dann weiter zu den Oxidationsprodukten umgesetzt. Die Selektivitätssteigerung wird dadurch erreicht, dass Wasser Sauerstoffzentren belegt, die zur Totaloxidation führen.

Abb. 8-17 zeigt das Ergebnis der Simulation der H_2^{18}O -SSITKA bei 330 °C. Es wurde derselbe Satz an kinetischen Parametern verwendet, der für den stationären Fall ermittelt wurde und mit dem bereits die gesamte $^{18}\text{O}_2$ -SSITKA mit und ohne Wasser simuliert wurde.

Das Modell beschreibt, ohne dass eine erneute Parameterschätzung zur Anpassung des Modells an die Messwerte durchgeführt wurde, den Konzentrationsverlauf von Wasser sehr gut.

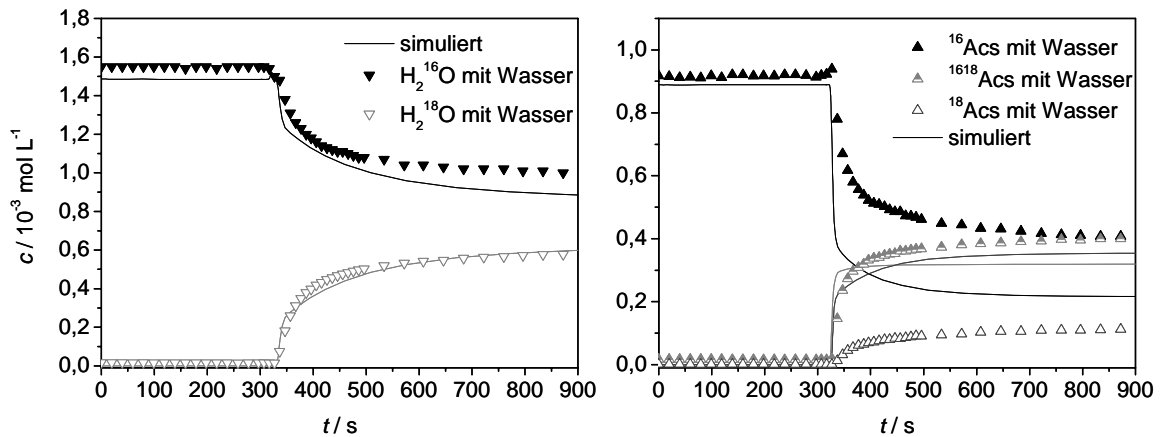


Abb. 8-17: Simulation der H_2^{18}O -SSITKA mit dem Modell „Adsorption Acrolein“. Das Modell beschreibt sehr gut die Relaxationskurven von Wasser. Auch wird die Form der Relaxationskurven von Acrylsäure gut wiedergegeben, die absoluten Werte für die unmarkierte Acrylsäure werden allerdings unterschritten, die absoluten Werte für die doppeltmarkierte Acrylsäure überschritten.

Im Falle der H_2^{18}O -SSITKA ist die C-Bilanz der Messung geringfügig größer eins, so dass die Messwerte für die Acroleinkonzentration etwas zu hoch liegen. Die Isotopenverhältnisse in der Acrylsäure werden etwas schlechter getroffen als in der Simulation mit dem Modell „Desorption Acrylsäure“. Die Form der Relaxationskurven ist aber wesentlich besser nachgezeichnet.

8.4 Zusammenfassung und Diskussion der Modellierung

Aus den Experimenten konnten verschiedene Hinweise auf die Wirkung von Wasser abgeleitet werden. Hier konnten die Punkte:

- Bildung von Selektivzentren durch Wasser,
- beschleunigte Reoxidation des Katalysators durch Wasser,
- beschleunigte Desorption der Acrylsäure von der Oberfläche und
- verstärkte Adsorption von Acrolein herausgearbeitet werden.

Die Modellierung der SSITKA-Experimente mit verschiedenen Modellen, die jeweils nur eine dieser verschiedenen Wirkungen des Wassers berücksichtigen sollten, zeigt in

wieweit die einzelnen Modelle alle durch die Zugabe von Wasser beobachteten Phänomene beschreiben können.

Mittels TPReaktionen konnte gezeigt werden, dass dem Feed zugesetztes Wasser dazu führt, dass der Umsatz und die Selektivität in der Mischoxid-katalysierten Reaktion von Acrolein zu Acrylsäure steigen. Das einfachste Modell, das diese Phänomene beschreiben könnte, ist die Bildung von selektiven Oxidationszentren. Im Modell „Selektivzentren“ wird Wasser an der Katalysatoroberfläche adsorbiert und an den gebildeten Hydroxylgruppen wird Acrolein zu Acrylsäure umgesetzt. An Oberflächenzentren, die nicht von Wasser belegt sind, wird Acrolein zu den Totaloxidationsprodukten umgesetzt.

Das Modell ist zunächst in der Lage, die Umsatz- und Selektivitätssteigerung zu beschreiben. Damit durch die Zugabe von Wasser die Totaloxidation und die Belegung der für die Totaloxidation notwendigen Sauerstoffzentren nicht zu stark zurückgehen, muss außerdem die Folgeoxydation der Acrylsäure berücksichtigt werden.

Mit dem recht einfach gehaltenen Modell kann auch die $^{18}\text{O}_2$ -SSITKA qualitativ beschrieben werden. Die Einstellung der neuen stationären Konzentrationen erfolgt in dem Modell aber viel zu schnell, und die Form der Relaxationskurven wird nicht gut beschrieben, was zeigt, dass wesentliche Reaktionsschritte nicht berücksichtigt wurden. Um den Zeitaufwand für die Modellierung und die Anzahl der Reaktionsschritte²⁴ in Grenzen zu halten und mehrere Modelle testen zu können, wurden nicht alle Isotopomere der Totaloxidationsprodukte, sondern nur deren Summen simuliert. Gerade in diesem Modell könnte die Erweiterung des Modells um die Isotopomere der Totaloxidationsprodukte aber einen Hinweis geben, warum sich die Gegenwart von Wasser so unterschiedlich auf die Selektiv- und die Totaloxidation auswirkt.

Die beschleunigte Reoxydation des Katalysators wurde ebenfalls in einem Modell beschrieben. Schwache Hinweise auf eine beschleunigte Reoxydation konnten aus TPOs abgeleitet werden. Die Simulation des stationären Experiments mit dem entsprechenden Modell konnte aber weder die Umsatzsteigerung in ausreichendem Maße noch die Selektivitätssteigerung beschreiben.

²⁴ Mit der Komplexität der hier angewendeten Modelle wurden teilweise die Grenzen der Prozessorleistung und des Arbeitsspeichers erreicht. Auch ohne die Berechnung der Konzentrationsverläufe aller Isotopomere beinhalten die Modelle teilweise an die 100 Gleichungen und 9 zu schätzende Parameter. Eine einzelne Parameterschätzung dauert bis zu 72 Stunden.

Aus Sprungexperimenten und TPreduktionen konnten starke Hinweise auf eine konkurrierende Adsorption von Wasser und Acrylsäure abgeleitet werden, was zu einer beschleunigten Desorption der Acrylsäure von der Oberfläche führt.

Mit einem entsprechenden Modell konnte die Umsatz- und Selektivitätssteigerung wiedergegeben werden, die Parallelreaktion von Acrolein zu den Totaloxidaionsprodukten wird allerdings zurückgedrängt. Nur mit Einführung der Folgeoxidation von Acrylsäure konnten die Konzentrationen im stationären Fall wiedergegeben werden. Das Modell ist sehr gut in der Lage die $^{18}\text{O}_2$ -SSITKA zu beschreiben. Das Modell entspricht auch vielen in der Literatur beschriebenen Beobachtungen: Nicht nur die konkurrierende Adsorption von Wasser und Acrylsäure gibt das Modell wieder, sondern auch die Tatsache, dass die Menge an Wasser, die an der Oberfläche adsorbiert werden kann, proportional zum Reduktionsgrad des Katalysators ist. Einzig die H_2^{18}O -SSITKA konnte mit dem Modell nicht zufriedenstellend beschrieben werden, die Einstellung der neuen stationären Werte nach dem Sprung von H_2^{16}O auf H_2^{18}O erfolgt zu schnell.

Der in der H_2^{18}O -SSITKA beobachtete direkte Sauerstofftausch zwischen Acrolein und Wasser gab Anlass zur Entwicklung eines Modells, in dem Wasser durch die Ausbildung von OH-Gruppen auf der Oberfläche des Katalysators, an denen wiederum Acrolein adsorbiert, zum höheren Umsatz führt. Mit diesem Modell konnten die stationären Werte und die H_2^{18}O -SSITKA gut beschrieben werden. In der $^{18}\text{O}_2$ -SSITKA erfolgt die Einstellung der neuen stationären Werte in Abwesenheit von Wasser allerdings zu langsam. Tab. 8-7 fasst die verschiedenen Kenngrößen, die zum Vergleich und zur Bewertung der einzelnen Modelle dienen, zusammen und stellt sie den Messwerten gegenüber.

Sowohl die beschleunigte Desorption der Acrylsäure als auch die verstärkte Adsorption von Acrolein konnten den Einfluss von Wasser beschreiben. Eine Verifizierung der beiden besten Modelle sollte in Zukunft unter den Gesichtspunkten der Temperatur- und Wasserkonzentrationsabhängigkeit durchgeführt werden. Um diese Punkte zu prüfen, ist es unbedingt notwendig, die Menge an Wasser, die auf dem Katalysator unter Reaktionsbedingungen adsorbiert wird, bei verschiedenen Temperaturen und in Abhängigkeit von der Wasserkonzentration im Feed zu bestimmen.

Tab. 8-7: Kenngrößen aus Messung und Simulation zum Vergleich der verschiedenen Modelle. IV steht für den Markierungsgrad (Isotopenverhältnis).

Kenngröße	$T / ^\circ\text{C}$	Messung	Modell „Selektiv- zentren“		Modell „Re- oxidation“		Modell „Desorption Acrylsäure“		Modell „Adsorption Acrolein“	
U_{Acr} mit H_2O	330	91 %	100 %	+	57,4 %	–	92,4 %	+	93,8 %	+
U_{Acr} ohne H_2O	330	52 %	51,3 %	+	53,5 %	+	55,4 %	+	47,2 %	+
U_{Acr} ohne H_2O	375	90 %	91,5 %	+	-		88,1 %	+	92,3 %	+
S_{Acs} mit H_2O	330	95 %	95,7 %	+	93,3 %	+	92,7 %	+	96,3 %	+
S_{Acs} ohne H_2O	330	94 %	93,1 %	+	93,1 %	+	89,4 %	+	95,9 %	+
S_{Acs} ohne H_2O	375	72 %	75,5 %	+	-		75,4 %	+	74,7 %	+
$^{18}\text{O}_2$ -SSITKA:										
IV_{Acs} mit H_2O	330	0,32	0,30	+	-		0,36	+	0,30	+
IV_{Acs} ohne H_2O	330	0,34	0,36	+	-		0,39	+	0,38	+
IV_{Acs} ohne H_2O	375	0,47	0,43	+	-		0,50	+	0,43	+
τ_{Acs} mit H_2O	330	43 s	18 s	–	-		32 s	+	48 s	+
τ_{Acs} ohne H_2O	330	45 s	31 s	+	-		33 s	+	125 s	–
τ_{Acs} ohne H_2O	375	60 s	90 s	–	-		81 s	+	80 s	+
H_2^{18}O -SSITKA:										
τ_{Acs}	330	50 s	-		-		14 s	–	29 s	+
IV_{Acs}	330	0,35	-		-		0,41	+	0,58	+
$\text{IV}_{\text{H}_2\text{O}}$	330	0,38	-		-		0,58	+	0,40	+

Die Modelle können noch durch weitere bekannte Details erweitert und verbessert werden. Die Isotopenverteilung ließe sich besser über eine zusätzliche Tauschreaktion zwischen Acrylsäure und dem Festkörpersauerstoff an die experimentellen Daten anpassen. Dieser bekannte sekundäre Isotopentausch [Kam2007a] wurde hier zunächst vernachlässigt, um den Umfang und die Zahl der Freiheitsgrade zu begrenzen.

Ein weiterer wesentlicher Punkt, der durch Modellierungen und weitere Experimente untersucht werden sollte, ist die Totaloxidation. Aus den Experimenten gibt es starke Hinweise darauf, dass die Acrylsäure an anderen Aktivzentren adsorbiert als Acrolein (in Sprungexperimenten, in denen Acrylsäure zur Reaktionsmischung Acrolein/Sauerstoff zugeschaltet wurde, konnte keine Veränderung des Acroleinumsatzes beobachtet werden). Um detaillierte Aussagen über die Totaloxidation von Acrolein in einer

Parallelreaktion und die Folgeoxidation von Acrylsäure treffen zu können, sollte die Einstellung der Isotopenverhältnisse in den Totaloxidationsprodukten geprüft werden.

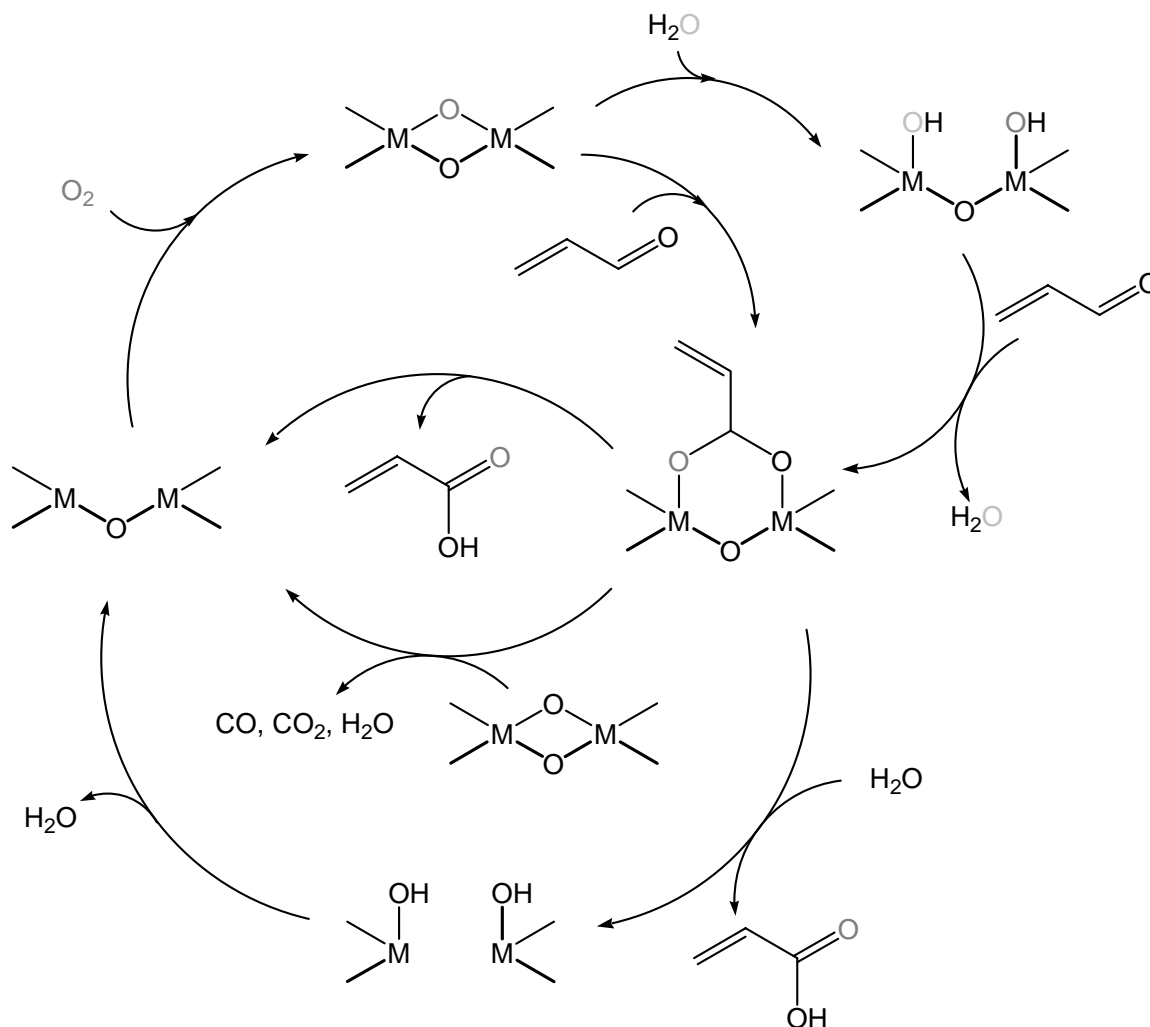


Abb. 8-18: Oxidation von Acrolein zu Acrylsäure und den Totaloxidationsprodukten an einem Mischoxid-Katalysator. Darstellung der Reaktionsschritte aus den verschiedenen Modellen, die parallel zueinander auf der Katalysatoroberfläche ablaufen können.

In dieser Arbeit wurden nur einzelne mögliche Ursachen für den Einfluss von Wasser durch die Modellierung überprüft. Zwei Ansätze konnten dabei sowohl die Umsatz- und Selektivitätssteigerung als auch die Isotopenverhältnisse und Relaxationszeiten der SSITKA erklären. So konnten in der Modellierung die experimentellen Hinweise auf eine beschleunigte Desorption der Acrylsäure von der Katalysatoroberfläche und die Bildung von Adsorptionszentren für Acrolein in einzelnen Modellen bestätigt werden. Natürlich sind aber auch Modelle vorstellbar, in denen Wasser sowohl zu einer besseren Adsorption

von Acrolein als auch zu einer Verdrängung der Acrylsäure von der Oberfläche führt. So könnten auf der Katalysatoroberfläche alle in den verschiedenen Modellen implementierten Reaktionsschritte ablaufen (Abb. 8-18).

Das Zusammenführen der Reaktionsschritte aus den Modellen „Desorption Acrylsäure“ und „Adsorption Acrolein“ ergibt in sich auch die Möglichkeit der Acroleinoxidation ohne die Anwesenheit von Wasser über genau den Mechanismus, der in Vorarbeiten bereits beschrieben wurde [Kam2007b] und ist im mittleren Teil der Abb. 8-18 dargestellt. Hier adsorbiert Acrolein an der teilweise reduzierten Oberfläche und wird zur Acrylsäure und durch weiteren Festkörpersauerstoff zu den Totaloxidaionsprodukten oxidiert.

Im rechten oberen Teil der Abbildung sind die Reaktionsschritte aus dem Modell „Adsorption Acrolein“ zu finden. Zunächst adsorbiert Wasser an der Oberfläche, an den Hydroxylgruppen bildet sich mit Acrolein das Oberflächenacetal aus, das wiederum zu Acrylsäure und den Totaloxidaionsprodukten reagiert. Im unteren Teil der Abbildung wird das Acetal durch Wasser von der Oberfläche verdrängt und es entsteht Acrylsäure, wie im Modell „Desorption Acrylsäure“ beschrieben. Sowohl die Ausbildung von Hydroxylgruppen als auch die Bildung des Oberflächenacetals sind reversibel. Dies ist in der Abbildung wegen der besseren Übersicht nicht gezeigt. Auch die Beteiligung von Bulksauerstoff ist nicht abgebildet. Der in verschiedenen Grautönen dargestellte Sauerstoff zeigt aber exemplarisch, wie sich der Sauerstoff aus Festkörper, Wasser, Acrolein und Gasphasensauerstoff über alle Reaktionsteilnehmer verteilt.

9 Zusammenfassung

Acrylsäure, eines der größten chemischen Zwischenprodukte mit vielseitiger Verwendung, wird industriell heterogen katalysiert in einem zweistufigen Prozess ausgehend von Propen hergestellt. Obwohl die Prozessbedingungen und Katalysatoren optimiert sind, ist die Reaktion wenig verstanden. Nicht nur die Zusammensetzung der eingesetzten Mischoxide - Multi-Komponentensysteme mit komplexer Phasenzusammensetzung und unbekannten Aktivzentren - sondern auch die Zusammensetzung des Feeds beeinflusst die Reaktion stark. Einer der Faktoren, die einen großen Einfluss auf die Reaktion besitzen, ist die Anwesenheit von Wasser, das in der ersten Stufe, der Oxydehydrierung von Propen äquimolar zu Acrolein entsteht und nicht abgetrennt wird, bevor Acrolein in der zweiten Stufe an Mo/V-Mischoxiden zu Acrylsäure umgesetzt wird.

Wie und warum beeinflusst die Gegenwart von Wasser die Reaktion von Acrolein zu Acrylsäure in so drastischer Weise? Die Beantwortung dieser Frage war Gegenstand dieser Arbeit.

Der Einfluss von Wasser auf die Reaktion von Acrolein zu Acrylsäure an einem Modellkatalysator mit der formalen Zusammensetzung $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_{1,5}\text{O}_x$ wurde in dieser Arbeit systematisch mit transienten Methoden untersucht. Die Experimente wurden in einer automatisierten, kontinuierlichen Laboranlage mit massenspektrometrischer Online-Analyse durchgeführt. Dabei hat sich vor allem die Isotopenaustauschtechnik SSITKA als wirkungsvolles Instrument erwiesen mechanistische Details aufzuklären.

Die Charakterisierung des Einflusses von Wasser mit Hilfe von temperaturprogrammierten Reaktionen ergab einen deutlichen Einfluss von Wasser auf die Performance der eingesetzten Mischoxide: Durch den Zusatz von Wasser lassen sich der Umsatz an Acrolein *und* die Selektivität zu Acrylsäure drastisch erhöhen. Im Temperaturbereich unterhalb von 380 °C ist der Einfluss von Wasser besonders ausgeprägt. **So wird in Gegenwart von Wasser das Ausbeutemaximum bei um 30 °C niedrigerer Temperatur erreicht und die maximale Ausbeute von 70 auf 90 % erhöht.** Die Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit des Einflusses von Wasser zeigen deutlich, dass die Rolle von Wasser nicht nur auf physikalischen Effekten, wie der Wirkung als

thermischer Ballast, beruht. **Der Einfluss von Wasser hängt eindeutig mit der Adsorption von Wasser auf der Katalysatoroberfläche zusammen.**

In weiteren temperaturprogrammierten Experimenten wurde der Einfluss von Wasser getrennt auf die Reduktion (TPR) und die Oxidation (TPO) des Katalysators untersucht. Auch in der TPR wird in Anwesenheit von Wasser wesentlich mehr Acrylsäure als in Abwesenheit von Wasser gebildet und der Acroleinumsatz setzt bei niedrigerer Temperatur ein. Dass der Einfluss von Wasser auch unter Reduktionsbedingungen, also in Abwesenheit von Gasphasensauerstoff, so stark ausgeprägt ist, führt zu folgendem Schluss: **Die Beschleunigung der Reoxidation des Katalysators kann als Hauptgrund für den positiven Einfluss von Wasser ausgeschlossen werden**, obgleich in temperaturprogrammierten Reoxidationen eine Regeneration des Katalysators bei geringfügig niedrigerer Temperatur in Gegenwart von Wasser beobachtet wurde. Wasser selbst ist nicht in der Lage den Katalysator zu reoxidieren.

Konzentrationsprogrammierte Experimente, in denen verschiedene Komponenten sprunghaft zum stationären System zugeschaltet wurden, konnten folgende Tatsachen belegen: **Wasser verdrängt Acrylsäure von der Katalysatoroberfläche**, allerdings nur während ihrer Bildung, denn **Wasser hat keinen Einfluss auf die Folgeoxydation der Acrylsäure**. Das Zuschalten von Acrylsäure beeinflusst nicht den Acroleinumsatz, d. h. Acrylsäure und Acrolein konkurrieren nicht um dieselben Adsorptionsplätze. Die Oxidation von Acrolein und die Folgeoxydation von Acrylsäure laufen demnach an zwei verschiedenen Aktivzentren ab.

Die konkurrierende Adsorption von Wasser und Acrylsäure ist nicht der einzige entscheidende Faktor des Einflusses von Wasser. Isotopenaustauschexperimente mit den Isotopen $^{18}\text{O}_2$, H_2^{18}O und D_2O konnten weitere wichtige Details des Mechanismus der Acroleinoxidation an Mischoxiden zeigen:

Acrolein und Wasser tauschen am Katalysator (und nur am Katalysator) ihren Sauerstoff miteinander aus. Dieser Austausch lässt sich bereits bei niedrigen Temperaturen (90 °C) beobachten, bei denen Acrolein noch nicht oxidiert wird. Die Aktivierungsenergie dieser Tauschreaktion wurde zu $7,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ abgeschätzt. In der H_2^{18}O -SSITKA findet sich Sauerstoff aus dem zudosierten Wasser in allen Oxidationsprodukten wieder.

Durch die reversible Ausbildung von OH-Gruppen auf der Katalysatoroberfläche tauscht Wasser mit dem Katalysator Sauerstoff aus. Dieser Austausch findet auch in

Abwesenheit anderer Komponenten und bei niedrigen Temperaturen statt. Markiertes Acrolein dagegen entsteht am mit ^{18}O -markierten Katalysator in Abwesenheit von Wasser erst bei Temperaturen, bei denen es auch oxidiert wird (ab ca. 200 °C). Die Gegenüberstellung der $^{18}\text{O}_2$ -SSITKA und der H_2^{18}O -SSITKA zeigt, dass Sauerstoff aus dem Wasser schneller in die Produkte eingebaut wird als Sauerstoff aus molekularem Gasphasensauerstoff. Der Vergleich der Markierungsgrade von Acrolein und den Oxidationsprodukten in der $^{18}\text{O}_2$ -SSITKA mit und ohne Wasser zeigt bei gleichem Umsatz, dass Sauerstoff aus dem zudosierten Wasser in alle Komponenten eingebaut wird. Die Vergleichbarkeit der Relaxationszeiten bei gleicher Temperatur spricht dafür, dass in An- und Abwesenheit von Wasser dieselben Reaktionen mit denselben Geschwindigkeitskonstanten ablaufen. Der höhere Umsatz in Anwesenheit von Wasser wird nicht durch andere Reaktionswege, sondern durch ein größeres Angebot an Aktivzentren erreicht. Der direkte Sauerstofftausch zwischen Acrolein und Wasser, der höhere Umsatz an Acrolein und die aus der SSITKA ermittelte höhere Konzentration an Oberflächenintermediaten spricht für das folgende Reaktionsmodell:

Acrolein adsorbiert an Hydroxylgruppen unter Ausbildung eines Oberflächenacetals. Durch die Anwesenheit von Wasser werden mehr Hydroxylgruppen und somit mehr Adsorptionsplätze zur Verfügung gestellt.

Weitere Details zum Mechanismus konnten aus der SSITKA mit D_2O gewonnen werden. In den Isotopenexperimenten mit D_2O wurde kein deuteriertes Acrolein gefunden. Der Austausch von Sauerstoff im Acrolein erfolgt ohne H-Abstraktion. **Die H-Abstraktion an der Carbonylfunktion des Acroleins ist nicht reversibel.** Acrylsäure dagegen entsteht in deuterierter Form und tauscht auch in Abwesenheit des Katalysators das Proton der Säurefunktion mit dem zudosierten Wasser. In Gegenwart von D_2O wurde ein Isotopeneffekt festgestellt. Sowohl Umsatz als auch Selektivität sind geringer als in Gegenwart von H_2^{16}O oder H_2^{18}O (hier wird die gleiche Performance erzielt und kein Isotopeneffekt festgestellt), aber immer noch deutlich höher als in Abwesenheit von Wasser. Der Isotopeneffekt kann sowohl mit einer Verringerung der Anzahl an OH-Gruppen auf der Oberfläche als auch durch eine erschwerte Verdrängung der Acrylsäure von der Oberfläche durch Wasser erklärt werden, da für beide Reaktionen ein OH-Bindungsbruch notwendig ist.

Zur Beschreibung der Isotopenexperimente wurden verschiedene mathematische Modelle entwickelt, in denen der Einfluss von Wasser auf eine beschleunigte Desorption von Acrylsäurevorläufern auf der Katalysatoroberfläche, auf eine beschleunigte Reoxidation des Katalysators, auf die Ausbildung von neuen Selektivzentren oder die erhöhte Adsorption von Acrolein an der Oberfläche zurückgeführt wird. Mit der Kinetiksoftware Presto wurden Simulationen und Parameterschätzungen durchgeführt.

Die Modelle wurden anhand der Umsatz- und Selektivitätssteigerung bei gleichzeitiger Steigerung von Acrylsäure- und Totaloxidaionsproduktbildung sowie des sich in den Isotopenexperimenten einstellenden Markierungsgrads von Acrolein und Acrylsäure und der Relaxationszeiten bewertet. Das Modell muss mit einem einzigen Parametersatz die $^{18}\text{O}_2$ -SSITKA mit Wasser, die $^{18}\text{O}_2$ -SSITKA ohne Wasser und die H_2^{18}O -SSITKA beschreiben können. Die beschleunigte Reoxidation konnte wie schon in den TPR und TPO Experimenten als wichtigster Faktor ausgeschlossen werden, da sich nur eine geringe Umsatzsteigerung aber keine Selektivitätssteigerung ergibt. Die Bildung neuer Selektivzentren kann zwar die Umsatz- und Selektivitätssteigerung erklären, gibt aber den Markierungsgrad und die Relaxationszeiten in der SSITKA nur unzureichend wieder. Das Modell, das den Einfluss von Wasser in den Experimenten allein durch die Zudosierung im Feed bei gleichbleibenden Geschwindigkeitskonstanten für die einzelnen Teilreaktionen am besten beschreiben kann, ist die beschleunigte Desorption des Intermediats von der Oberfläche, das zur Acrylsäure reagiert. Auch mit dem Modell, das die Adsorption von Acrolein an Hydroxylgruppen beschreibt, können die experimentellen Ergebnisse simuliert werden.

Der Mechanismus der Mischoxid-katalysierten Acroleinoxidation setzt sich aus einer Vielzahl von Oberflächenreaktionen zusammen, wobei Wasser durch Bildung von OH-Gruppen sowohl zu einer verstärkten Adsorption von Acrolein als auch zu einer Verdrängung der Acrylsäure von der Oberfläche führt.

Basierend auf den gesammelten experimentellen Daten und den entwickelten Modellen kann in weiterführenden Schritten die Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit des Einflusses von Wasser simuliert und geprüft werden. Außerdem bieten Messdaten und Modelle die Möglichkeit auch die Totaloxidation weiter zu untersuchen. Aus den Experimenten liegt eine Vielzahl von Informationen (wie der Markierungsgrad der Totaloxidaionsprodukte oder Ergebnisse zur Folgeoxidation von Acrylsäure) vor, die mit

Hilfe der Modellierung weitere Details des Mechanismus klären können. Die Simulation der Isotopenaustauschexperimente mit D_2O wird helfen, den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt zu identifizieren und den gemessenen Isotopeneffekt zu quantifizieren. Um weitere Reaktionsschritte in die Modellierung aufzunehmen und z. B. der Frage nach der Anzahl verschiedener Aktivzentren für die Selektiv- und Folgeoxidation nachzugehen, sind aber experimentelle Daten zur Anzahl der Hydroxylgruppen auf der Oberfläche des Katalysators unter Reaktionsbedingungen unbedingt notwendig.

10 Literaturverzeichnis

- [Ai1998] M. Ai, *Catal. Today* **1998**, 42, 297-301.
- [And1991] T. V. Andrushkevich, G. Y. Popova, *Russian Chemical Reviews* **1991**, 60(9), 1023-1034.
- [And1993] T. V. Andrushkevich, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **1993**, 35, 213-259.
- [Arp2007] H.-J. Arpe, *Industrielle Organische Chemie*, 6. Auflage, Wiley VCH, Weinheim **2007**.
- [Bae2006] M. Baerns, A. Behr, A. Brehm, J. Gmehling, H. Hofmann, U. Onken, A. Renken, *Technische Chemie*, Wiley VCH, Weinheim, **2006**.
- [Bal2004] E. Balcells, F. Borgmeier, I. Grißtede, H.-G. Lintz, F. Rosowski, *Appl. Catal. A: General* **2004**, 266, 211-221.
- [Bar1997] J. Barrault, C. Batiot, L. Magaud, M. Ganne, *Studies in Surface Science and Catalysis* **1997**, 110, 375-382.
- [Ber2008] R. J. Berger, F. Kapteijn, J. A. Moulijn, G. B. Marin, J. De Wilde, M. Olea, D. Chen, A. Holmen, L. Lietti, E. Tronconi, Y. Schuurman, *Appl. Catal. A: General* **2008**, 342, 3-28.
- [Bet1996] M. M. Bettahar, G. Costentin, L. Savary, J. C. Lavalley, *Appl. Catal. A: General* **1996**, 145, 1-48.
- [Bie1991] A. Bielansky, J. Haber, *Oxygen in Catalysis*, Marcel Dekker, New York, **1991**.
- [Blu2004] A. Blume, Dissertation, Technische Universität Berlin, **2004**.
- [Böh2000] H. Böhnke, Dissertation, Technische Universität Darmstadt, **2000**.
- [Bor2001] E. Bordes, *Top. Catal.* **2001**, 15, 131-137.
- [Bre1978] H. Bremer, K.-P. Wendlandt, *Heterogene Katalyse - Eine Einführung*, Akademie-Verlag Berlin, **1978**.
- [Con2004] P. Consepcción, P. Botella, J. M. López Nieto, *Appl. Catal. A: General* **2004**, 278, 45-56.
- [Die1992] E. Dieterich, G. Sorescu, G. Eigenberger, *Chem.-Ing.-Tech.* **1992**, 64, 136-147.
- [Die2001] M. Dieterle, G. Mestl, J. Jäger, Y. Uchida, H. Hibst, R. Schlögl, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2001**, 174, 169-185.
- [Dro2002] A. Drochner, Dissertation, Technische Universität Darmstadt, **2002**.

-
- [Dro2005] A. Drochner, P. Kampe, J. Kunert, J. Ott, H. Vogel, *Appl. Catal. A: General* **2005**, 289, 74-83.
- [End2007] S. Endres, P. Kampe, J. Kunert, A. Drochner, H. Vogel, *Appl. Catal. A: General* **2007**, 325, 237-243.
- [Ere1979] E. M. Erenburg, T. V. Andrushkevich, G. Y. Popova, A. A. Davydov, V. M. Bondareva, *React. Kinet. Catal. Lett.* **1979**, 12, 5-11.
- [Est2002] M. Estenfelder, H.-G. Linz, *J. Catal.* **2002**, 209, 177-185.
- [Fus2005] R. Fushimi, S. O. Shekhtman, A. Gaffney, S. Han, G. S. Yablonsky, J. T. Gleaves, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, 44, 6310-6319.
- [Gie2006] L. Giebeler, P. Kampe, A. Wirth, A. H. Adams, J. Kunert, H. Fuess, H. Vogel, *J. Mol. Catal. A: Chemical* **2006**, 259, 309-318.
- [Gie2007] L. Giebeler, Dissertation, TU Darmstadt, Shaker-Verlag, **2007**.
- [Gra1979] R. Grabowski, J. Haber, J. Sloczynski, *React. Kinet. Catal. Lett.* **1979**, 12(2), 119-124.
- [Gra2001] R. K. Grasselli, *Top. Catal.* **2001**, 15, 93-101.
- [Gra2003] R. K. Grasselli, J. D. Burrington, D. J. Buttrey, P. DeSanto Jr., C. G. Lugmair, A. F. Volpe Jr., T. Weingand, *Top. Catal.* **2003**, 23, 5-22.
- [Gri2004] I. Grißtede, Dissertation, Universität Karlsruhe, **2004**.
- [Gul2004] V. V. Guliants, R. Bhandari, J. N. Al-Saeedi, V. K. Vasudevan, R. S. Soman, O. Guerrero-Perez, M. A. Banares, *Appl. Catal. A: General* **2004**, 274, 123-132.
- [Gul2005] V. V. Guliants, R. Bhandari, H. H. Brongersma, A. Knoester, A. M. Gaffney, S. Hann, *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 10234-10242.
- [Gul2006] V. V. Guliants, R. Bhandari, A. R. Hughett, S. Bhatt, B. D. Schuler, H. H. Brongersma, A. Knoester, A. M. Gaffney, S. Han, *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 6129-6140.
- [Hap1972] J. Happel, M. A. Hnatow, *Catalysis Reviews* **1972**, 6, 221-260.
- [Hap1990] J. Happel, E. Walter, Y. Lecourtier, *J. Catal.* **1990**, 123, 12-20.
- [Her1996] K. Hermann, A. Michalak, M. Witko, *Catal. Today* **1996**, 32, 321-327.
- [Hu2003] Y. H. Hu, E. Ruckenstein, *Acc. Chem. Res.* **2003**, 36, 791-797.
- [Jeh1996] J.-M. Jehng, G. Deo, B. M. Weckhuysen, I. E. Wachs, *J. Mol. Catal. A: Chemical* **1996**, 110, 41-54.
- [Kad1999] A. Kaddouri, C. Mazzocchia, E. Tempesti, *Appl. Catal. A: General* **1999**, 180,

-
- 271-275.
- [Kam2004] P. Kampe, Diplomarbeit, Technische Universität Darmstadt, **2004**.
- [Kam2007a] P. Kampe, L. Giebeler, D. Samuelis, J. Kunert, A. Drochner, F. Haaß, A. H. Adams, J. Ott, S. Endres, G. Schimanke, T. Buhrmester, M. Martin, H. Fuess, H. Vogel, *PCCP* **2007**, 9, 3577-3589.
- [Kam2007b] P. Kampe, Dissertation, Technische Universität Darmstadt, **2007**.
- [Kar2003] K. Karim, A. Mamedov, M. H. Al-Hazmi, N. Al-Andis, *React. Kinet. Catal. Lett.* **2003**, 80, 3-11.
- [Kra2000] K. Krauss, Dissertation, Technische Universität Darmstadt, **2000**.
- [Kub1972] L. Kubelkova, F. Trifiro, *J. Catal.* **1972**, 26, 242-246.
- [Kun2003] J. Kunert, Dissertation, Technische Universität Darmstadt, **2003**.
- [Lan2003] G. Landi, L. Lisi, J.-C. Volta, *Chem. Comm.* **2003**, 4, 492-493.
- [Lan2004] G. Landi, L. Lisi, J.-C. Volta, *Catal. Today* **2004**, 275, 91-92.
- [Lan2005] G. Landi, L. Lisi, G. Russo, *J. Mol. Catal. A: Chemical* **2005**, 239, 172-179.
- [Lee2008] E. L. Lee, I. E. Wachs, *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 6487-6498.
- [Lev1982] L. B. Levy, P. B. DeGroot, *J. Catal.* **1982**, 76, 385-392.
- [Lin1997] S. C. van der Linde, T. A. Nijhuis, F. H. M. Dekker, F. Kapteijn, J. A. Moulijn, *Applied Catalysis A: General* **1997**, 151, 27-57.
- [Lin2001] M. M. Lin, *Appl. Catal. A: General* **2001**, 207, 1-16.
- [Mar1954] P. Mars, D. van Krevelen, *Spec. Supp. Chem. Eng. Sci.* **1954**, 3, 41-59.
- [Med2000] P. R. S. Medeiros, J. G. Eon, L. G. Appel, *Catal. Lett.* **2000**, 69, 79-82.
- [Mer2008] R. Merkle, J. Maier, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 3874-3894.
- [Mes2000a] G. Mestl, Ch. Linsmeier, R. Gottschall, M. Dieterle, J. Find, D. Herein, J. Jäger, Y. Uchida, R. Schlögl, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2000**, 162, 463-492.
- [Mes2000b] G. Mestl, *J. Mol. Catal. A: Chemical* **2000**, 158, 45-65.
- [Mes2006] G. Mestl, *Top. Catal.* **2006**, 38, 69-82.
- [Mor1978] O. S. Morozova, B. V. Rozentuller, M. Yu. Kutyrev, A. A. Kadushin, L. Ya. Margolis, O. V. Krylov, *Bulletin of the Academy of Science of the USSR / Division of Chemical Science* **1978**, 466-472.
- [Nib1995] R. H. Nibbelke, J. Scheerova, M. H. J. M de Croon, G.B. Marin, *J. Catal.* **1995**, 156, 106-119.
- [Niw1982] W. Niwa, Y. Tanaka, Y. J. Muzanami, *Colloid and Interface Science* **1982**, 89, 571-573.

-
- [Noj1995] N. Nojiri, Y. Sakai, Y. Watanabe, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1995**, 35, 213-259.
- [Nov1976] J. Novakova, Z. Dolejšek, K. Habersberger, *React. Kinet. Catal. Lett.* **1976**, 4, 389-395.
- [Nov2002] E. Novakova, E. Derouane, J. Viedrine, *Catal. Lett.* **2002**, 83, 177-182.
- [Oli2004] J. M. Oliver, J. M. López Nieto, P. Botella, *Catal. Today* **2004**, 96, 241-249.
- [Ott2004] J. Ott, Dissertation, Technische Universität Darmstadt, **2004**.
- [Ovs2002] O. Ovsitser, Y. Uchida, G. Mestl, G. Weinberg, A. Blume, J. Jäger, M. Dieterle, H. Hibst, R. Schlögl, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2002**, 185, 291-303.
- [Pop2005] G. Y. Popova, T. V. Andrushkevich, I. I. Zakharov, Yu. A. Chesalov, *Kinetics and Catalysis* **2005**, 46, 217-226.
- [Rec1994] R. Recknagel, L. Riekert, *Chem. Technik* **1994**, 46, 324-331.
- [Red2002] H. Redlingshöfer, O. Kröcher, W. Böck, K. Huthmacher, G. Emig, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2002**, 41, 1445-1543.
- [Res2003] T. Ressler, J. Wienold, R. E. Jentoft, F. Girgsdies, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 301-312.
- [Rie1990] E. Riedel, *Anorganische Chemie*, de Gruyter, Berlin **1990**.
- [Röd2006] E. Rödel, Dissertation, Technische Universität Berlin, **2006**.
- [Ryu2006] N. Ryumon, H. Imai, Y. Kamiya, T. Okuhara, *Appl. Catal. A: General* **2006**, 297, 73-80.
- [Sal1995] Y. A. Saleh-Alhamed, R. R. Hudgins, P. L. Silveston, *Appl. Catal. A: General* **1995**, 127, 177-199.
- [Sal1996] Y. A. Saleh-Alhamed, R. R. Hudgins, P. L. Silveston, *J. Catal.* **1996**, 161, 430-440.
- [Sch2001] R. Schlögl, A. Knop-Gericke, M. Hävecker, U. Wild, D. Frickel, T. Ressler, R. E. Jentoft, J. Wienhold, G. Mestl, A. Blume, O. Timpe, Y. Uchida, *Top. Catal.* **2001**, 15, 219-228.
- [Sch2001a] R. Schlögl, *Cattech* **2001**, 5, 146-170.
- [Sch2005] G. Schimanke, M. Martin, J. Kunert, H. Vogel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, 631, 1289-1296.
- [Sch2008] C. Schmitt, L. Giebel, R. Schierholz, S. Endres, C. Fasel, H. Vogel, H. Fuess, *Z. Phys. Chem.* **2007**, 221, 1525-1548.
- [Ser1987] E. M. Serwicka, J. B. Black, J. B. Goodenough, *J. Catal.* **1987**, 106, 23-37.
- [Sha1995] S. L. Shannon, J. G. Goodwin, Jr., *Chem. Rev.* **1995**, 95, 677-695.

-
- [Sha1997] S. L. Shannon, J. G. Goodwin, Jr., *Appl. Catal. A: General* **1997**, 151, 3-26.
- [Sto1988] D. M. Stockwell, J. S. Chung, C. O. Bennett, *J. Catal.* **1988**, 112, 135-144.
- [Sup2005] W. Y. Suprun, D. P. Sabde, H.-K. Schädlich, B. Kubias, H. Papp, *Appl. Catal. A: General* **2005**, 289, 66-73.
- [Tic1976] J. Tichy, A. A. Davydov, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1976**, 41, 835-838.
- [Tic1984] J. Tichy, J. Machek, J. Svachula, *React. Kinet. Catal. Lett.* **1984**, 25, 231-235.
- [Tic1986] J. Tichy, J. Svachula, J. Machek, N. Ch. Allachverdova, *React. Kinet. Catal. Lett.* **1986**, 31, 159-166.
- [Tic1997] J. Tichy, *Appl. Catal. A: General* **1997**, 157, 363-285.
- [Tri1970] F. Trifiro, L. Kubelkova, I. Pasquon, *J. Catal.* **1970**, 19, 121-126.
- [Uch2002] Y. Uchida, G. Mestl, O. Ovsitser, J. Jäger, A. Blume, R. Schlögl, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2002**, 187, 247-257.
- [Ull2002] T. Ohara, T. Sato, N. Shimizu, G. Prescher, H. Schwind, O. Weiberg, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 6. Aufl., Wiley InterScience, CD-ROM, **2002**.
- [VCI2007] Zentrum für Europäische Wirtschaftsforschung (ZEW) und Niedersächsisches Institut für Wirtschaftsforschung (NIW), *Innovationsmotor Chemie 2007*, Studie im Auftrag des Verbands der Chemischen Industrie e. V., Mannheim und Hannover **2007**.
- [Ved1996] J. C. Védrine, J. M. M. Millet, J.-C. Volta, *Catal. Today* **1996**, 32, 115-123.
- [Vol1996] J.-C. Volta, *Catal. Today* **1996**, 32, 29-36.
- [Wer1997] H. Werner, O. Timpe, D. Herein, Y. Uchida, N. Pfänder, U. Wild, R. Schlögl, *Catal. Lett.* **1997**, 44, 153-163.
- [Wic1975] E. Wicke, *Chem. Ing. Techn.* **1975**, 47, 547-551.
- [Wra1973] R. D. Wragg, P.G. Ashmore and J.A. Hockey, *J. Catal.* **1973**, 28, 331-337.
- [Wul2005] M. Wulkow, *Presto Dokumentation*, CIT GmbH, Rastede, **2005**.
- [Xie2001] J. Xie, Q. Zhang, K. T. Chuang, *Appl. Catal. A: General* **2001**, 220, 215-221.
- [Yam1975] N. Yamazoe, L. Kihlborg, *Acta Cryst.* **1975**, B31, 1666-1672.
- [Yu1991] J. Yu, L. Kevan, *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 6648-6653.
- [Zan1998] H.-W. Zanthoff, M. Sananes-Schultz, S.A. Buchholz, U. Rodemerck, B. Kubias, M. Baerns *Appl. Catal. A: General* **1998**, 172, 49-58.
- [Zhd1968] K. P. Zhdanova, N. I. Popova, *Kinet. Catal.* **1968**, 9, 326-331.

11 Anhang

11.1 Weiterführende Informationen zu den TP-Experimenten

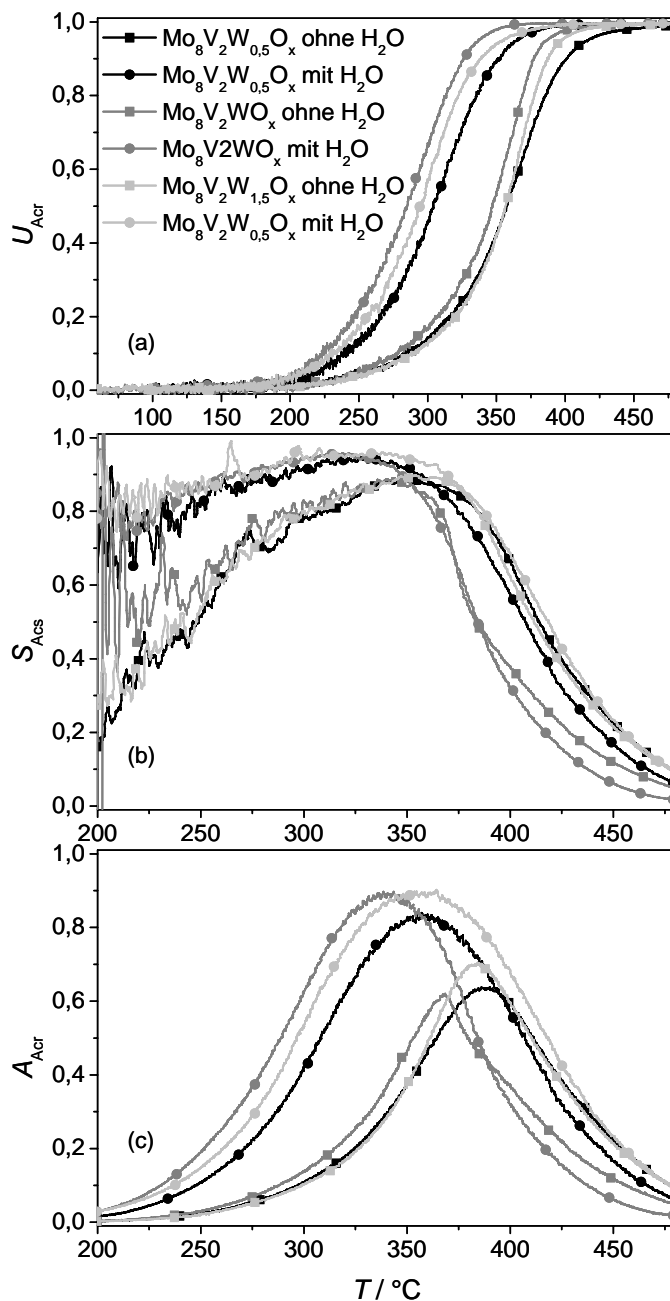


Abb. 11-1: Umsatz, Selektivität und Ausbeute der Acroleinoxidation an Mischoxidkatalysatoren mit unterschiedlicher Zusammensetzung in Abhängigkeit von der Temperatur. Es wurden TPReaktionen mit einer Heizrate von 10 K min^{-1} auf $480 \text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt. Die Feedzusammensetzung betrug 10 % Sauerstoff und 5 % Acrolein, in den Messungen mit Wasser wurden zusätzlich 3,8 % Wasser dosiert. Die Performance aller Katalysatoren wird durch Wasser gesteigert. Die Katalysatoren zeigen mit und ohne den Zusatz von Wasser dieselbe Reihenfolge in der Aktivität.

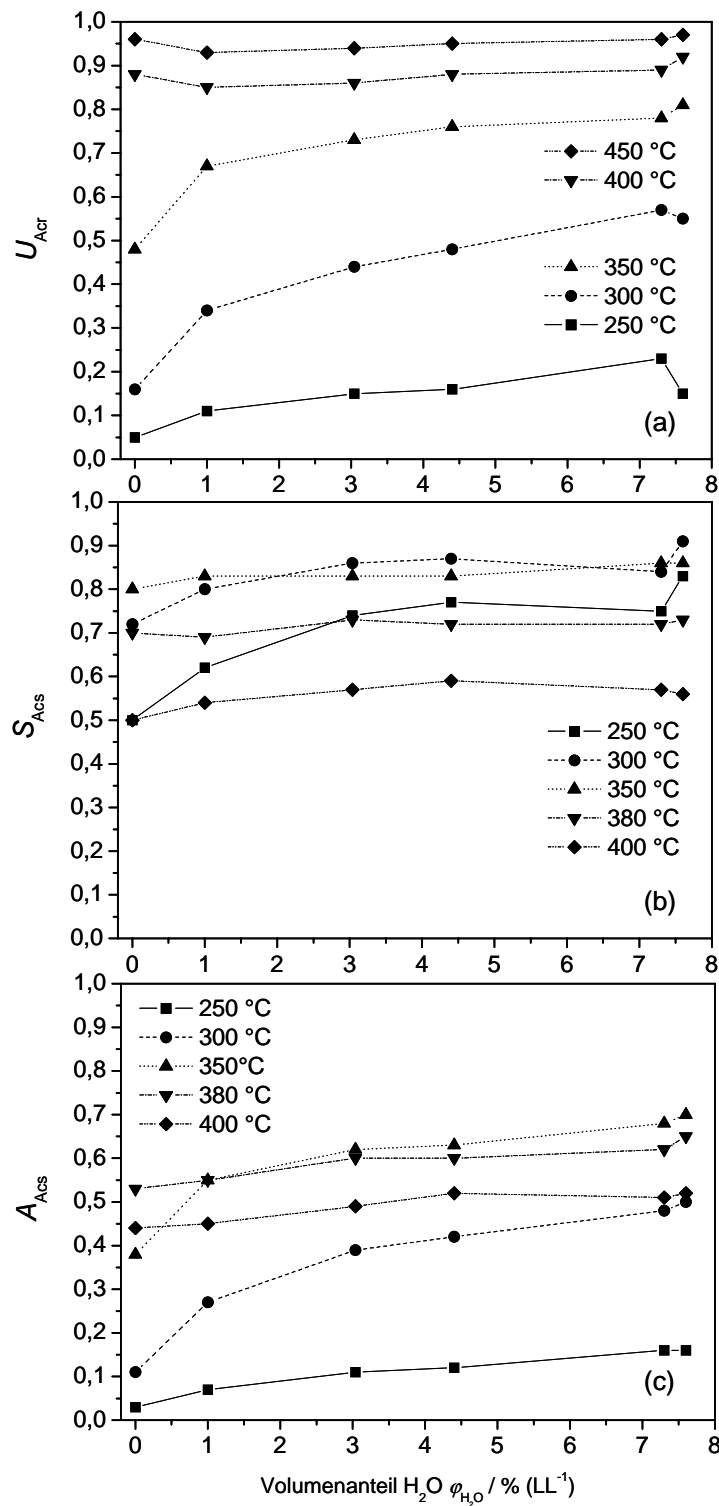


Abb. 11-2: Umsatz, Selektivität und Ausbeute bei verschiedenen Temperaturen in Abhängigkeit vom zudosierten Volumenanteil an Wasser. Mit steigender Temperatur nimmt der Einfluss von Wasser ab. Die Werte sind aus TPReaktionen entnommen (vgl. 6.1.3).

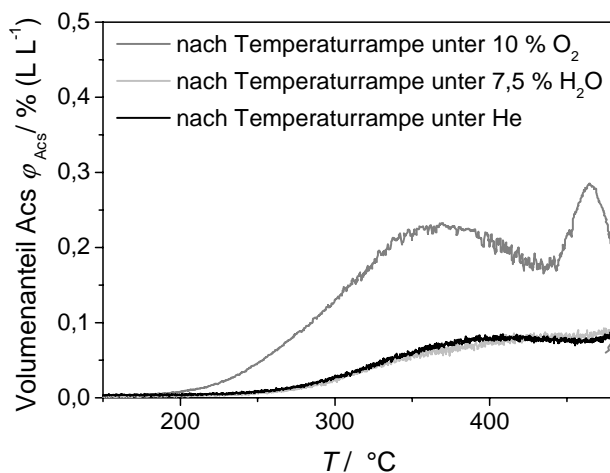


Abb. 11-3: Konzentrationsprofil der Acrylsäure während einer TPR mit Acrolein (5 % (L L⁻¹), 10 K min⁻¹ auf 480 °C, 50 mg Mo₈V₂W_{1,5}O_x)
 nach TPR und Reoxidation mit O₂,
 nach TPR und Behandlung mit Wasser und
 nach TPR und Behandlung mit Inertgas. Wasser ist nicht in der Lage den Katalysator zu reoxidieren.

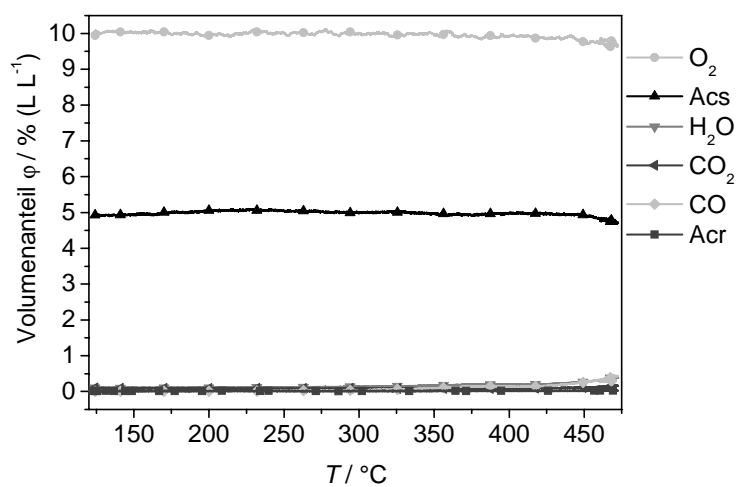


Abb. 11-4: TPReaktion mit Acrylsäure als Edukt im Leerrohr. Feedzusammensetzung: 10 % (L L⁻¹) O₂, 5 % (L L⁻¹) Acs, Heizrate β = 10 K min⁻¹, 120 - 480 °C.

11.2 Weiterführende Informationen zu den Isotopenexperimenten

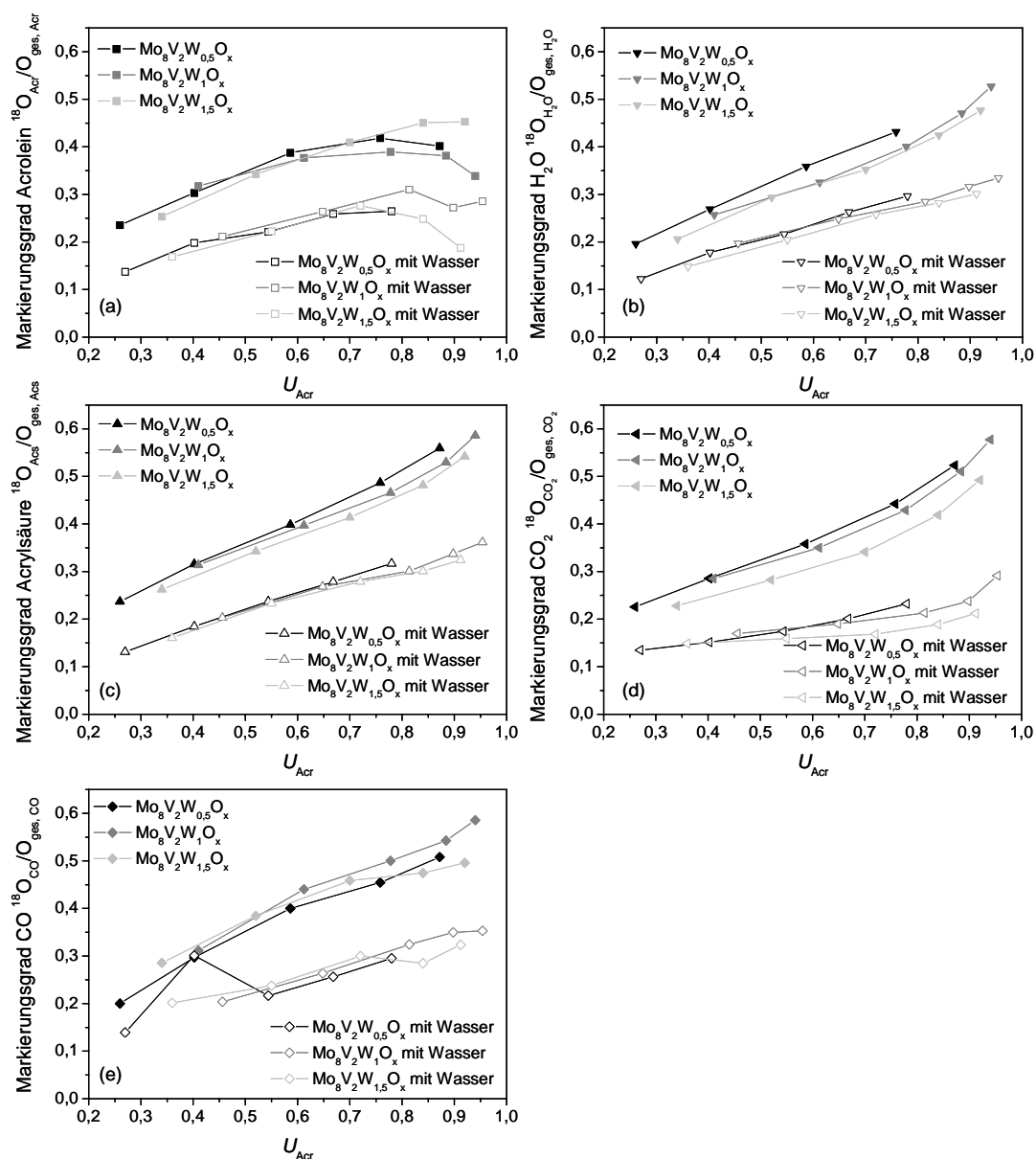


Abb. 11-5: $^{18}O_2$ -SSITKA mit und ohne Wasser an verschiedenen Mischoxidkatalysatoren. Markierungsgrad der verschiedenen Komponenten nach 10 min unter $^{18}O_2$.

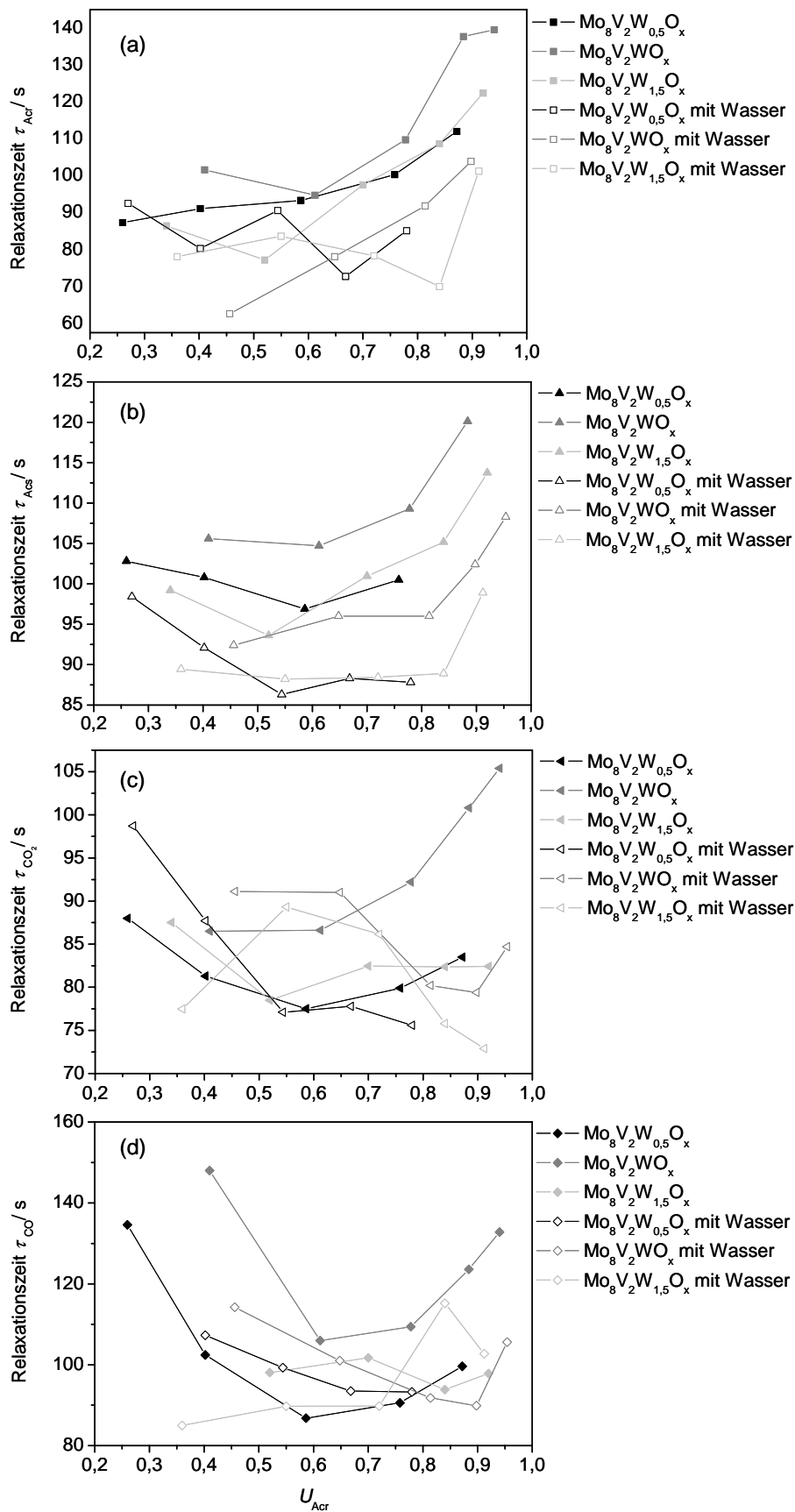


Abb. 11-6: $^{18}\text{O}_2$ -SSITKA mit und ohne Wasser an verschiedenen Mischoxidkatalysatoren. Relaxationszeiten der verschiedenen Komponenten.

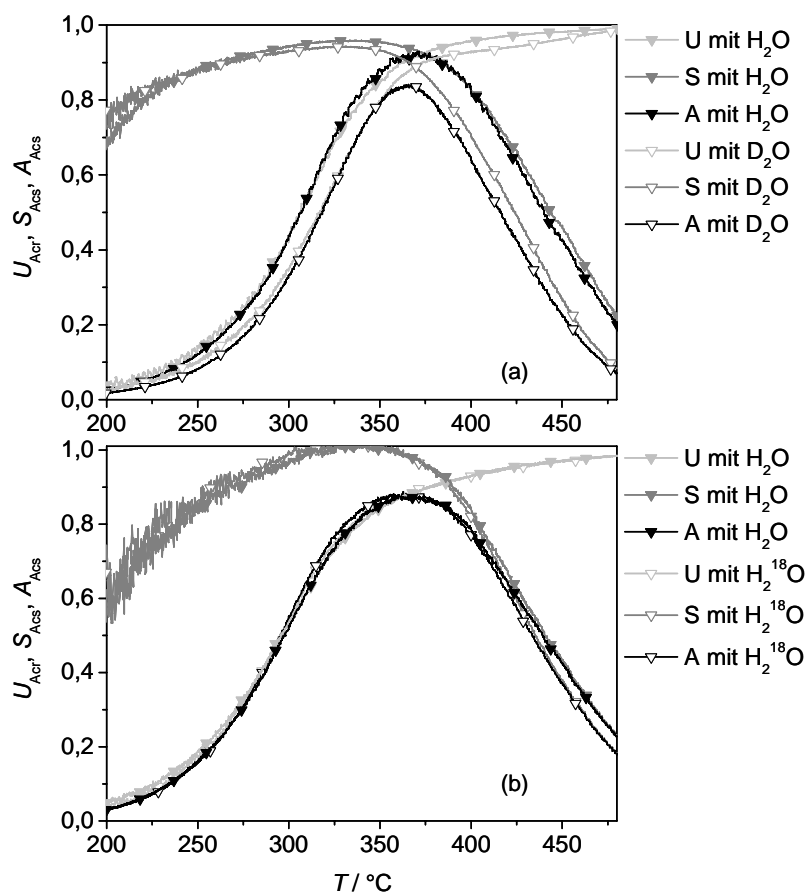


Abb. 11-7: Vergleich von Umsatz, Selektivität und Ausbeute in Gegenwart von H_2^{16}O , H_2^{18}O und D_2O . In Gegenwart von H_2^{16}O und H_2^{18}O ist die Performance identisch. In Gegenwart von D_2O sinken Umsatz und Selektivität.

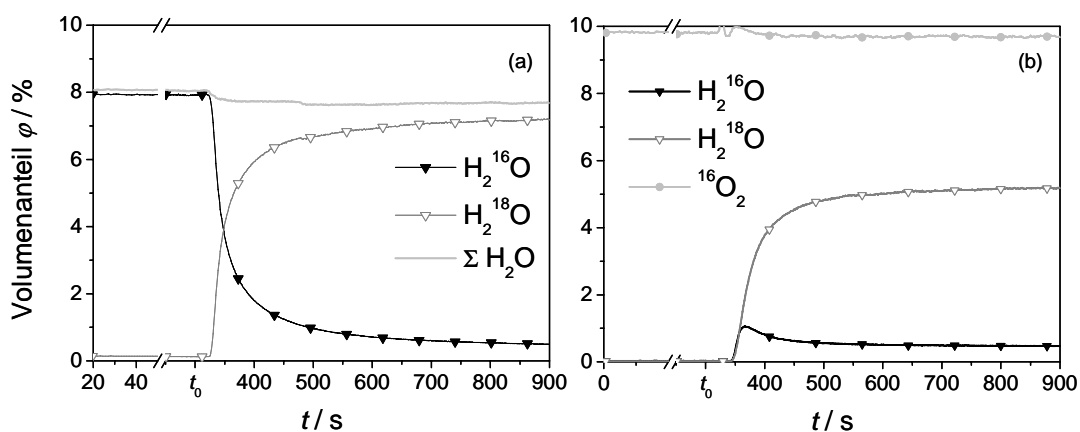


Abb. 11-8: Referenzexperimente zur H_2^{18}O -SSITKA. a) H_2^{18}O -SSITKA im Leerrohr, $T = 160\text{ °C}$. b) H_2^{18}O -Sprung auf den unmarkierten Katalysator in Gegenwart von Sauerstoff, $T = 160\text{ °C}$.

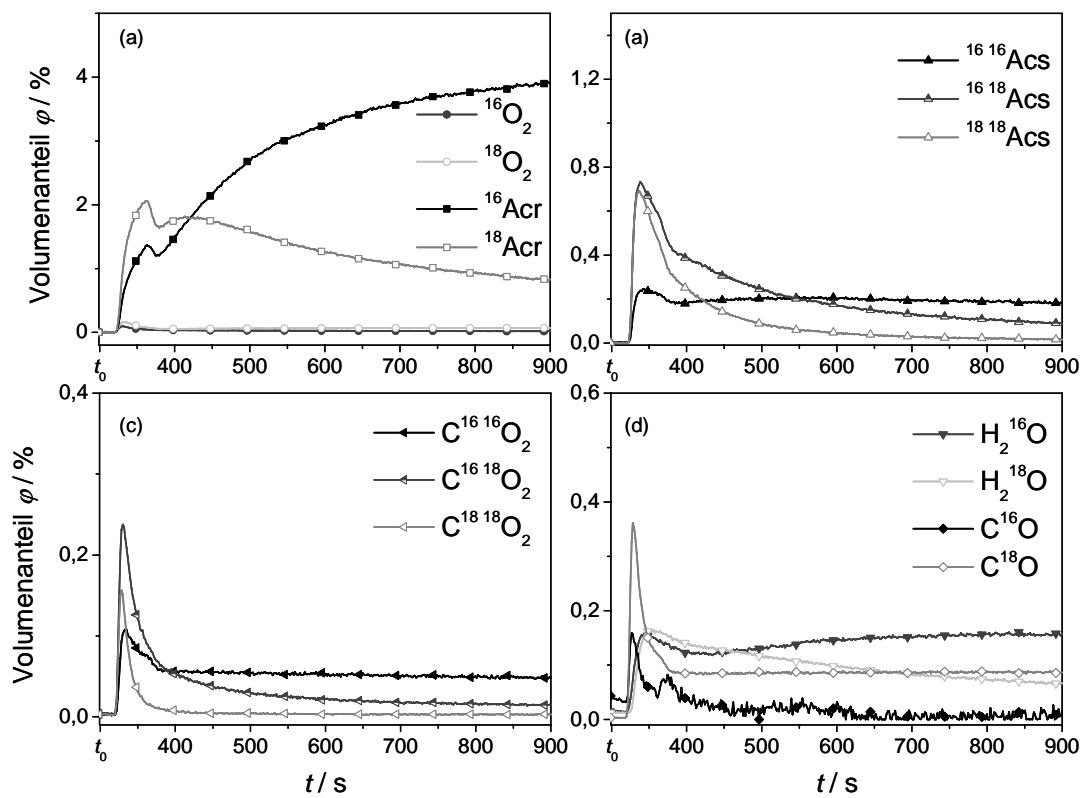


Abb. 11-9: Antwort auf das Zuschalten von Acrolein (5 % (L L^{-1}) auf einen mit $^{18}\text{O}_2$ reoxidierten Katalysator bei 330 °C.

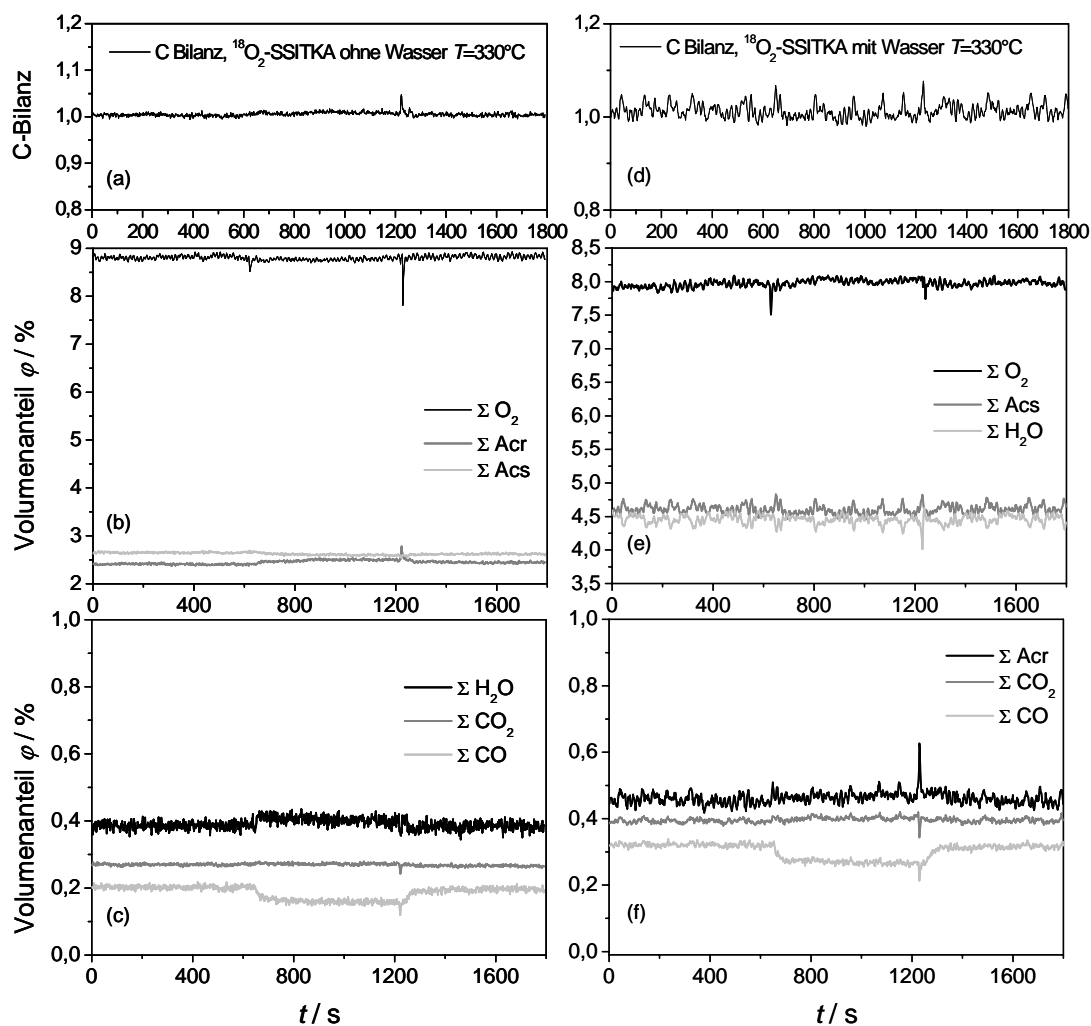


Abb. 11-10: C-Bilanzen und Summensignale der $^{18}\text{O}_2$ -SSITKA mit und ohne Wasser bei 330°C . Das CO -Summensignal sinkt nach dem Sprung von $^{16}\text{O}_2$ auf $^{18}\text{O}_2$. Für CO ist das System demnach nicht optimal kalibriert. CO ist die am schwierigsten zu kalibrierende Komponente, da Acrolein, Acrylsäure und CO_2 Fragmente auf dessen Masse (28) besitzen. Für die isopenmarkierten Komponenten kann dieses Fragment nur aus den Fragmentierungsmustern der unmarkierten Spezies abgeleitet werden.

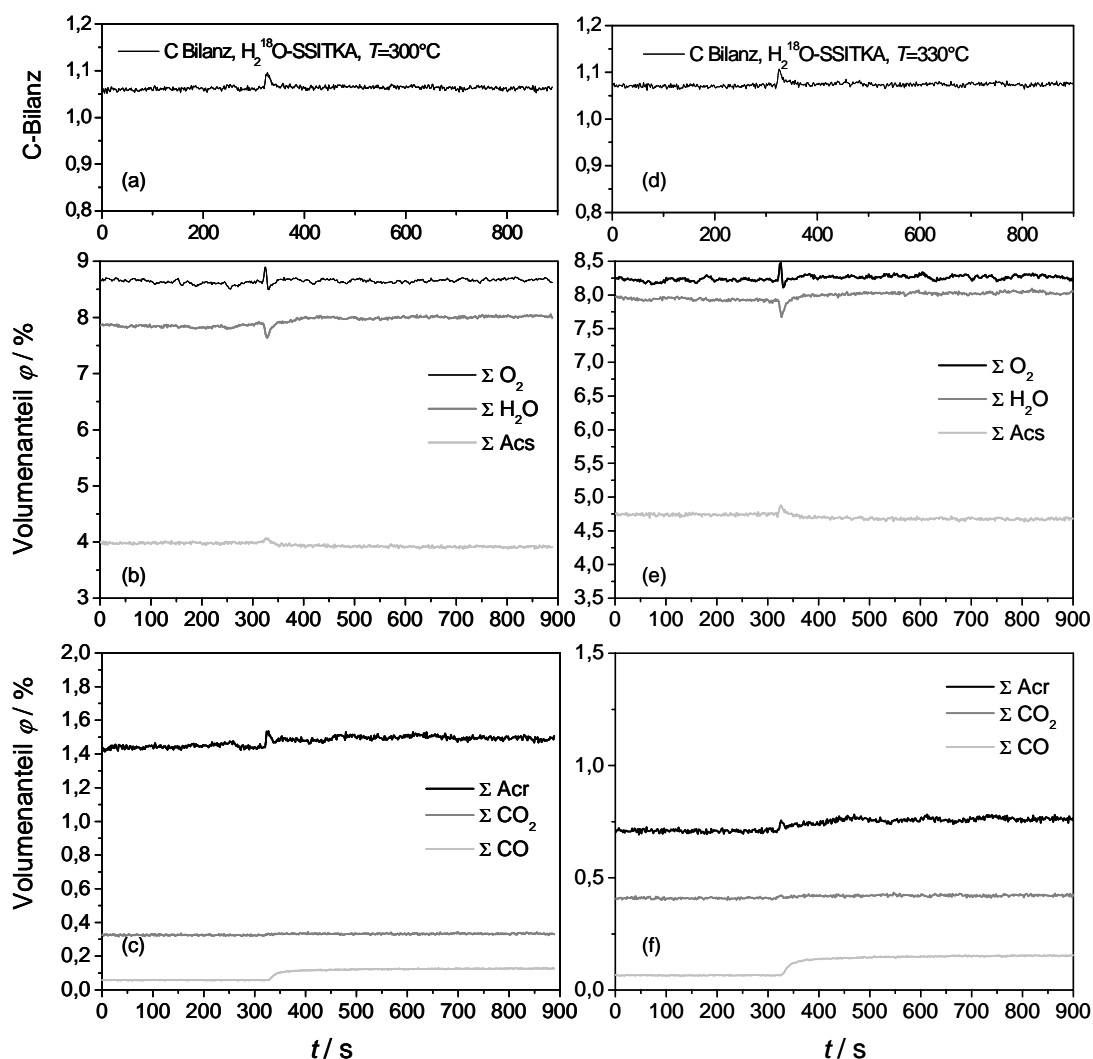


Abb. 11-11: C-Bilanzen und Summensignale der H_2^{18}O -SSITKA bei 300 °C (links) und 330 °C (rechts). Das CO -Summensignal sinkt nach dem Sprung von $^{16}\text{O}_2$ auf $^{18}\text{O}_2$. Für CO ist das System demnach nicht optimal kalibriert. CO ist die am schwierigsten zu kalibrierende Komponente, da Acrolein, Acrylsäure und CO_2 Fragmente auf dessen Masse (28) besitzen. Für die isotonenmarkierten Komponenten kann dieses Fragment nur aus den Fragmentierungsmustern der unmarkierten Spezies abgeleitet werden.

11.2.1 Entwicklung der Messmatrix für Experimente mit D_2O

Für die D_2O -Experimente, für die bisher keinerlei Erfahrungen vorlagen, wurde zunächst ein Analog-Spektrum des Reaktionsgemischs bei 300 °C aufgenommen. Bei dieser Temperatur wird Acrolein bereits zu Acrylsäure umgesetzt. Das Analog-Spektrum dient der Ermittlung der Massen für die Messmatrix, die für die zeitabhängigen Messungen aufgestellt werden muss. (Zur Kalibrierung des Massenspektrometers siehe Kapitel 5.4.)

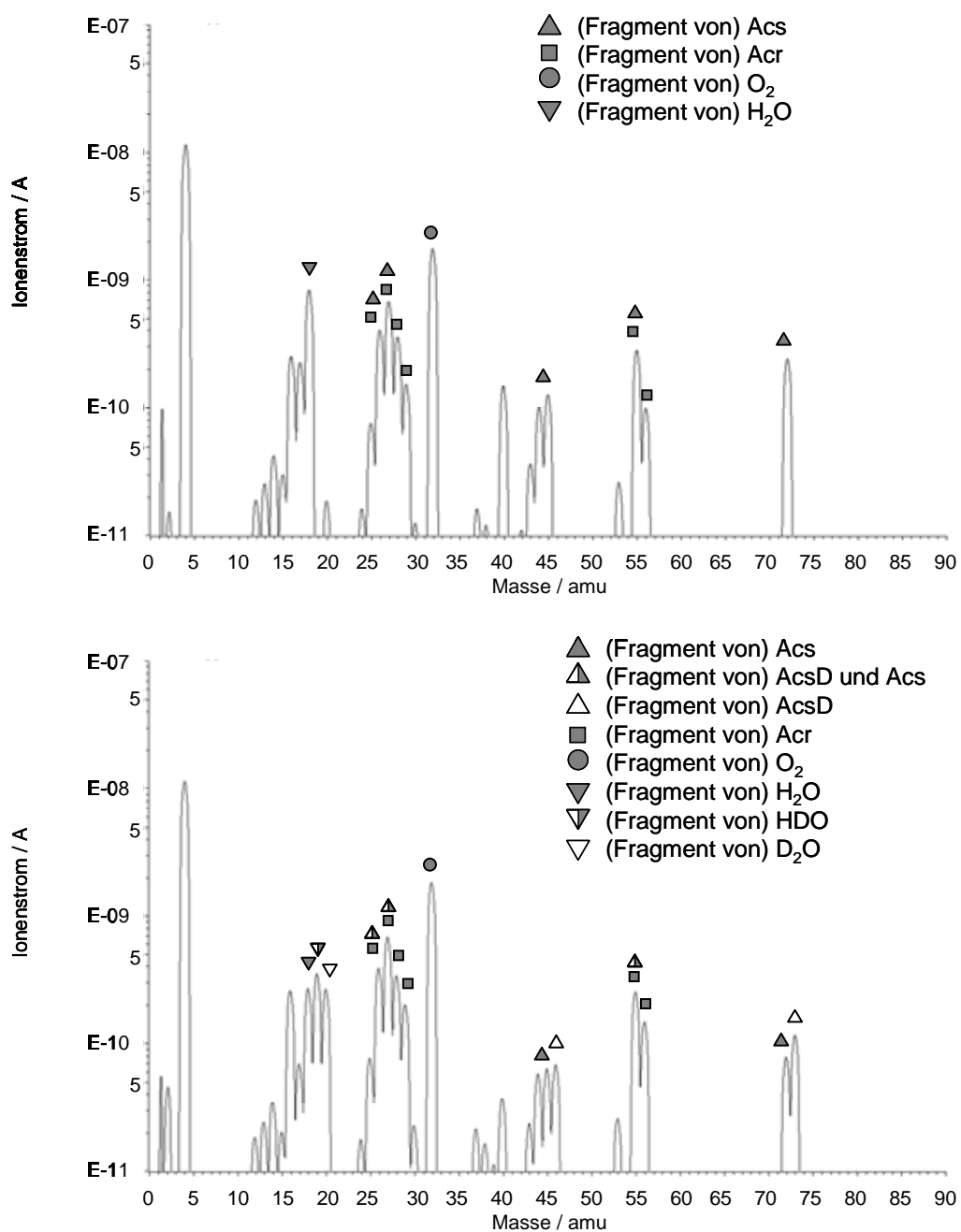


Abb. 11-12: Analog-Spektrum des Reaktionsgemischs am Reaktorausgang während der Acroleinoxidation bei 300 °C mit H₂O (oben) und D₂O (unten). Die Symbole ordnen die Peaks den verschiedenen Komponenten zu.

Das Spektrum mit D₂O zeigt im Gegensatz zu einem Spektrum unter H₂O zusätzliche Peaks bei 19, 20, 46 und 73, siehe auch Abb. 11-12. Diese Massen entsprechen HDO (19), D₂O (20) und deuterierter Acrylsäure (73) sowie deren Fragment $\cdot\text{COOD}$ (46). Es werden weder deuteriertes Acrolein (Masse 57) noch mehrfach markierte Acrylsäure (Massen 74, 75, 76) detektiert.

Die Masse 56, auf der Acrolein gemessen wird, wird nicht durch ein Fragment der deuterierten Acrylsäure überlagert, durch Abspaltung der Hydroxylgruppe entsteht sowohl aus der deuterierten als auch aus der unmarkierten Acrylsäure das Fragment mit der Masse 55. Das zusätzlich auf der Masse 46 anwachsende Fragment ($\cdot\text{COOD}$) stört die restliche Matrix nicht, weil keine weitere Komponente auf dieser Masse gemessen wird. D_2O muss zusätzlich auf der Masse 18 kalibriert werden, da das Fragment $\cdot\text{DO}$ das Signal des unmarkierten Wassers überlagert. Folgende Messmatrix (Tab. 11-1) ergibt sich:

Tab. 11-1: Messmatrix für Messungen mit D_2O . Die Punkte markieren welche Komponente auf welcher Masse gemessen wird.

$\begin{matrix} \text{m/z} \\ \text{Komp.} \end{matrix}$	4	18	19	20	28	32	44	56	57	72	73
He	•	-	-		-	-	-	-	-	-	-
H_2O	-	•	-	-	-	-	-	-	-	-	-
HDO	-	•	•	-	-	-	-	-	-	-	-
D_2O	-	•	-	•	-	-	-	-	-	-	-
CO	-	-	-	-	•	-	-	-	-	-	-
O_2	-	-	-	-	-	•	-	-	-	-	-
CO_2	-	-	-	-	•	-	•	-	-	-	-
Acr	-	-	-	-	•	-	-	•	-	-	-
AcrD	-	-	-	-	-	-	-	-	•	-	-
Acs	-	-	-	-	•	-	•	-	-	•	-
AcsD	-	-	-	-	•	-	•	-	-	-	•

Obwohl deuteriertes Acrolein im Analog-Scan nicht gefunden wurde, wurde die Masse 57 mitgemessen, um die Bildung von deuteriertem Acrolein im gesamten Temperaturbereich auszuschließen. Die verschiedenen Komponenten wurden nur auf den Massenpeaks und auf solchen Fragmenten kalibriert, die Massenpeaks anderer Komponenten überlagern. Die Genauigkeit der Messung kann durch Kalibrierung auf möglichst vielen Fragmenten verbessert werden, was sich aber negativ auf die Geschwindigkeit der Messung auswirkt. Um die zeitliche Änderung in den SSITKA Messungen auch direkt nach dem Sprung aufzulösen, ist eine schnelle Messung erforderlich.

Die deuterierte Acrylsäure und HDO lagen nicht als Kalibrierstandards vor. Der Kalibrierfaktor für die deuterierte Acrylsäure auf der Masse 73 sowie deren Fragmente auf der Masse 44 (Massenpeak für CO₂) und Masse 28 (Massenpeak für CO) und der Kalibrierfaktor für HDO auf der Masse 19 wurden von den Kalibrierfaktoren der unmarkierten Spezies abgeleitet. Diese Annahme führt zu Fehlern bei der Quantifizierung dieser Produkte, die bei der Interpretation der Messergebnisse berücksichtigt werden müssen.

11.2.2 OH-Gruppen auf der Oberfläche

Beim Sprung von H₂O auf D₂O entsteht ein Konzentrationspeak an HDO, der die Idee nahelegt, dass mit dieser Methode die OH-Gruppen an der Oberfläche titriert werden können. Aber auch im Leerrohr bildet sich beim Sprung von H₂O auf D₂O eine große Menge HDO (vgl. Abb. 6-43).

Für eine Abschätzung der Anzahl der OH-Gruppen wurde im Leerrohr und am Katalysator ein Sprung H₂O auf D₂O bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Für jede Messung wurde das Integral unter der HDO-Konzentrationskurve bestimmt. Aus der Differenz der Integrale zwischen der Messung im Leerrohr und am Katalysator wurde für jede Temperatur eine Konzentration für Wasser an der Oberfläche berechnet. Mit steigender Temperatur steigt die integral gebildete Menge an HDO, extrapoliert man die entstehende Kurve, erhält man eine minimale Konzentration von 0,2 und 0,7 mol L⁻¹ bezogen auf das Leerraumvolumen der Katalysatorschüttung.

Einen Wert in derselben Größenordnung erhält man aus den Experimenten, in denen H₂¹⁸O sprunghaft bei verschiedenen Temperaturen auf den Katalysator geschaltet wird, hierbei entsteht ein H₂¹⁶O Peak (vgl. Abb. 6-36). Mit steigender Temperatur wird mehr H₂¹⁶O gebildet, da die Dynamik des Bulks stark von der Temperatur abhängt und mit steigender Temperatur unmarkierter Sauerstoff aus dem Katalysatorbulk an die Oberfläche transportiert wird. Durch Integration und Extrapolation der Werte für kleine Temperaturen, bei denen die Bulkbeteiligung vernachlässigt werden kann, erhält man einen Wert von 0,5 mol L⁻¹ als minimale H₂O Konzentration auf der Oberfläche. Dieser Wert kann als Anzahl der Adsorptionsplätze für Wasser gewertet werden und liegt in einer Größenordnung, die von Kampe an denselben Katalysatoren für die Konzentration der aktiven Oberflächenspezies ermittelt wurde [Kam2007b].

Aus den SSITKA-Experimenten mit Wasser werden aus den Relaxationszeiten Wasserkonzentrationen auf der Oberfläche zwischen 0,4 und 0,7 mol L⁻¹ abgeschätzt.

Die Abschätzung der Konzentration an Wasser (molekulares H₂O) auf der Katalysatoroberfläche aus dem theoretischen Platzbedarf eines Wassermoleküls und der experimentell bestimmten BET Oberfläche ergibt eine Konzentration von 0,13 mol L⁻¹, ebenfalls bezogen auf das Leerraumvolumen.

11.3 Weiterführende Informationen zur Modellierung

11.3.1 Technische Umsetzung in Presto – PDE-Solver und Parameterschätzer

Zur Anpassung eines makrokinetischen Modells an aus transienten Experimenten erhaltene Daten ist ein Programm erforderlich, das zwei Funktionen bietet: Lösen eines gekoppelten partiellen Differentialgleichungssystems und Minimierung der Differenzen (Summe der Fehlerquadrate) zwischen Modell und Experiment durch Variation von Parametern (z. B. k-Werten). In der numerischen Mathematik bezeichnet man diese Algorithmen als PDE-Solver und Parameterschätzer. Mit Presto-Kinetics stand eine derartige Software zur Verfügung.

Um aus einem PDE-Modell kinetische Parameter durch Anfitzen an die experimentellen Daten abschätzen zu können, müssen zunächst die PDEs gelöst werden. Die generelle Notation für eine örtlich eindimensionale PDE (erster Ordnung bzgl. der Zeit) ist:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = f_1(x, t) \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} + f_2(x, t) \frac{\partial c_i}{\partial x} + f_3(x, t) c_i + f_4(x, t) \quad 11-1$$

c_i : Konzentration der Komponente

x : Ort

t : Zeit

$f_i(x, t)$: Konstante oder Funktion der Zeit und/oder des Orts

Für jede Komponente i wird eine Differentialgleichung aufgestellt, so dass ein PDE-System mit i Gleichungen zu lösen ist. Darüber hinaus müssen Hilfsbedingungen spezifiziert werden, um das System zu komplettieren. Die Anzahl der geforderten Hilfsbedingungen für jede unabhängige Variable entspricht dem Grad ihrer höchsten Ableitung. Eine Hilfsbedingung für die Zeit ist üblicherweise für $t = 0$ spezifiziert – die sogenannte Eingangsbedingung. Für die übrigen Variablen werden diese Bedingungen meist für die erste und/oder letzte Position auf der Ortskoordinate

spezifiziert. Sie werden daher als Randbedingungen bezeichnet. In dieser Arbeit wurden Randbedingungen des Typs Danckwerts und Neumann verwendet:

- Danckwerts-Randbedingung:

$$\frac{\partial c_i(0,t)}{\partial x} = -\frac{w}{D_{ax}}(c_{i,0}(t) - c_i(0,t)) \quad 11-2$$

mit der Geschwindigkeit w und dem axialen Dispersionskoeffizienten D_{ax} .

- Neumann-Randbedingung:

$$\left(\frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} \right)_{x=L} = 0 \quad 11-3$$

mit einem festen Wert der Ableitung der unabhängigen Variablen am Rand. In dieser Arbeit wurde die 2. Ableitung gleich 0 gesetzt.

Die meisten PDE-Systeme sind zu komplex, um eine analytische Lösung zu finden. Daher wird die Lösung numerisch durch Näherung der partiellen Ableitungen gesucht [Die1992, Lin1997]. Grundsätzlich gibt es hierfür zwei Methoden. Das sind zum einen globale Methoden [Lin1997] zur Approximation sowohl der Ableitung nach dem Ort als auch nach der Zeit. Zum anderen gibt es die Method of Lines (MOL) zur Umwandlung der PDEs in ODEs durch Approximation aller partiellen Ableitungen außer einer; üblicherweise bleibt die Ableitung nach der Zeit. Eine bekannte Methode, um Ableitungen zu approximieren, benutzt finite Differenzen. Hierbei wird die Ortskoordinate in Gitterpunkte unterteilt, an denen die Ableitungen approximiert werden. So wird die rechte Seite der Gl. 11-1 zu einer Funktion ohne Ableitungen, die die Änderung der Konzentration in Abhängigkeit von der Zeit an jedem Gitterpunkt spezifiziert. Es bleibt ein System von ODEs:

$$\frac{dc_{i,j}}{dt} = f_i(c_{i,1}, \dots, c_{i,N}, t) \quad 11-4$$

j : Nummer des Gitterpunkts ($j = 1 \dots N$)

N : Gesamtzahl der Gitterpunkte

$c_{i,j}$: Konzentration der Komponente i am Gitterpunkt j

Das ODE-System mit Startwert-ODEs an jedem Gitterpunkt ist nun mit einem robusten ODE-Solver in Abhängigkeit von der Zeit integrierbar. Das führt zu Lösungslinien an jedem Gitterpunkt als Funktion der Zeit, daher der Name Method of Lines.

Die partielle Differentialgleichung wird also in ein System von N gewöhnlichen Differentialgleichungen überführt, das nur die Konzentrationen an verschiedenen Gitterpunkten enthält. Die Lösung an jedem Gitterpunkt lässt sich allerdings nur durch Lösung des gesamten ODE-Systems finden, da jede einzelne ODE von der Konzentration an anderen Gitterpunkten abhängig ist. Transiente Experimente in der heterogenen Katalyse, wie z. B. Konzentrationssprünge, erfordern nicht-äquidistante Gitter und eventuell eine adaptive Schrittweitenregulierung, um ein engeres Gitter nur dort legen zu müssen, wo es nötig ist, und so einen schnelleren Rechenfortschritt zu erhalten.

Den zweiten Schritt zum Lösen von PDEs stellt die Integration des ODE-Systems mit bekannten Startwerten (für $t = 0$) dar. Hierfür existieren verschiedene Methoden, die auf diversen Euler-Verfahren basieren [Lin1997].

In transienten Experimenten lässt sich durch ein PDE-Modell der Konzentrationsverlauf diverser Komponenten als Funktion der Zeit und des Orts beschreiben. Die weitestverbreitete Technik zur Abschätzung der im PDE-Modell enthaltenen unbekannten Parameter ist die – auch in Presto-Kinetics verwendete – Methode der kleinsten Fehlerquadrate, die auf der Minimierung der Differenz (Residuum) zwischen den durch das Modell vorhergesagten Daten (c^{est}) und den experimentellen Daten (c^{exp}) basiert. Die Summe der Fehlerquadrate wird für alle parallel zu analysierenden Komponenten bestimmt. Das Residuum r_{rel} , das von Presto-Kinetics nach jeder Parameterschätzung als mittlere Abweichung vom Messwert ausgegeben wird, definiert die Zielfunktion, die es durch Variation der verschiedenen Parameter zu minimieren gilt:

$$r_{\text{rel}} = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{N_d}} \sqrt{\sum_{i=1}^{N_c} \sum_{m=1}^{N_d} w_{i,j} \left(\frac{c_{i,m}^{\text{exp}} - c_{i,m}^{\text{est}}}{c_{i,m}^{\text{exp}}} \right)^2} & \text{für } c_{i,m}^{\text{exp}} \geq \text{scale}_i \\ \frac{1}{\sqrt{N_d}} \sqrt{\sum_{i=1}^{N_c} \sum_{m=1}^{N_d} w_{i,j} \left(\frac{c_{i,m}^{\text{exp}} - c_{i,m}^{\text{est}}}{\text{scale}_i} \right)^2} & \text{für } c_{i,m}^{\text{exp}} < \text{scale}_i \end{cases} \quad 11-5$$

i : Nummer der Komponente

m : Nummer des Datenpunkts

N_c :	Gesamtzahl der Komponenten
N_d :	Gesamtzahl der Datenpunkte
$w_{i,j}$	Wichtungsfaktor
$scale_i$	Genauigkeit

Der Wichtungsfaktor kann eingesetzt werden, wenn nicht alle Daten die gleiche Signifikanz besitzen. Üblicherweise wird der Wichtungsfaktor für jede Observation auf 1 gesetzt, so auch in dieser Arbeit. Für den Fehler ϵ der Datenpunkte werden u. a. folgende Annahmen getroffen: Das Mittel des Fehlers sei Null und die Fehler zweier Datenpunkte seien unabhängig.

Um zu verhindern, dass bei der Berechnung der Residuen der Fokus zu sehr auf den kleinen Messwerten liegt, deren relativer Fehler gerade bei massenspektrometrischer Analyse überproportional ansteigt, kann in den Messdatenfiles ein so genannter $scale_i$ vorgegeben werden. In dieser Arbeit wurde für alle Komponenten ein einheitlicher Wert von $3 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ gewählt; das entspricht einem Volumenanteil von ca. 0,15 % (L L^{-1}). Sobald der Messwert $c_{i,m}^{\text{exp}} < scale_i$ ist, wird er im Nenner durch $scale_i$ ersetzt.

In PRESTO[®] minimiert der Parameterschätzer das Residuum über die Definition einer Least-Squares-Zielfunktion und einen gedämpften Gauss-Newton-Fit-Algorithmus, der nach einer geeigneten Richtung und Schrittweite sucht, um zu einem niedrigeren Wert des Residuums zu gelangen [Wul2005]. Dabei geht der Parameterschätzer von einem groben Gitter aus und interpoliert zwischen den Knoten mit einem Polynom n -ter Ordnung. Geprüft wird, ob ein feineres Gitter oder ein Polynom anderer Ordnung zum besseren Ergebnis führen. Dieser fehlerbasierte Algorithmus basiert auf den diskreten und kontinuierlichen Galerkin-h-p-Methoden [Wul2001, Wul2005b]. Einer der implementierten Fit-Algorithmen ist darüber hinaus in der Lage voneinander abhängige Parameter selbständig zu entkoppeln, indem essentielle Richtungen bestimmt und die nicht-essentiellen vernachlässigt werden. Auf diese Weise wird für ein überbestimmtes System eine – wenn auch nicht eindeutige – Lösung gefunden.

11.3.2 Die Modelle in PRESTO®

Das PDE-Modell in PRESTO® beinhaltet das Verweilzeitverhalten in Rohrleitungen und Reaktor, den Konzentrationssprung von Sauerstoff bzw. Wasser und die diversen chemischen Reaktionen. Dafür wurden in PRESTO® zwei Reaktoren (R_V und R) in Reihe geschaltet. Das Verweilzeitverhalten der Rohrleitungen wird durch einen Konvektions- und Dispersionsterm in R_V simuliert. R simuliert die eigentliche Katalysatorschüttung. Alle gasförmigen Komponenten ($^{16}\text{O}_2$, $^{18}\text{O}_2$, CO , CO_2 , $^{16}\text{H}_2\text{O}$, $^{18}\text{H}_2\text{O}$, ^{16}Acr , ^{18}Acr , ^{1616}Acs , ^{1618}Acs , ^{1818}Acs) haben einen Dispersions- und einen Konvektionsterm. Die Katalysatorspezies ($[^{16}\text{O}]_S$, $[^{18}\text{O}]_S$, $[]_S$, $[^{16}\text{O}]_B$, $[^{18}\text{O}]_B$, $[]_B$, $[2^{1616}\text{OH}]$, $[2^{1618}\text{OH}]$, $[2^{1818}\text{OH}]$, $[^{16}\text{Acr}]_{\text{ads}}$, $[^{18}\text{Acr}]_{\text{ads}}$) besitzen keinen Dispersions- und Konvektionsterm, ihre Verweilzeit im Reaktor ist unbegrenzt.

Die Gesamtdauer der $^{18}\text{O}_2$ -SSTIKA beträgt 1200 s. Der sprunghafte Tausch (Dirac-Funktion) von $^{16}\text{O}_2$ gegen $^{18}\text{O}_2$ erfolgt nach 600 s und wird durch eine Gaussfunktion am Eingang des Leitungssystems (R_V) approximiert. Dafür wird je eine Randbedingung vom Typ Danckwerts für die Sauerstoffkonzentrationen am Eingang als Funktion der Zeit aufgestellt (kein fester Wert). Die Implementierung in PRESTO® erfolgt in Form von sogenannten Interpreterfunktionen. Für $^{16}\text{O}_2$ lautet die entsprechende Danckwerts-Randbedingung „springen16Od.fun“:

```
w = getkp("w_v")
D = getkp("Dax_v")
beta = -w/D
result1 = beta
result2 = eval("Sprung16O2", acttime(), 0)
```

Diese ruft wiederum die Interpreterfunktion „Sprung16O2“ auf, die in einer Bibliothek eingetragen ist:

```
// arg1 und damit x ist die aktuelle Zeit in der Simulation
x = arg1
pos = 600
sigma = 0.2
result1 = 1
//
if (x > pos)
result1 = eval("Gauss", pos-x, sigma)
//
result1 = result1 * getkp("c0_16O2"),
```

Diese greift ihrerseits auf die Interpreterfunktion "Gauss" zu:

```
x = arg1
sigma = arg2
mean = 0
result1 = exp(-0.5*(x-mean)^2/sigma^2)
```

Die weiteren Eingabedaten für das Modell im ASCII Code sind im Folgenden verkürzt dargestellt:

```
SSITKA_18O2

Endzeit 1200.00
Genauigkeit 2.0000e-02
Reaktoren 2
Rv
R
```

Diese Eingabedaten sind für alle Modelle, mit denen die ¹⁸O₂-SSITKA simuliert wurde identisch. Im Folgenden sind für jedes Modell die Koeffizienten und Kinetikschritte aufgeführt.

Modell „Selektivzentren:

```
Koeffizienten 22
k_co2          7.630e-01
k_co_folge      7.264e-01
k_co2_folge     1.145e+00
k_co           3.939e-01
k_reox         1.880e+02
k_Acr_tausch    1.370e+06
k_Acs          8.027e+05
k_bulk         9.737e-03
k_OH_ads       7.973e+03
k_OH_des       7.973e+03
k_diffusion     2.000e-05
k_diffusion_v   4.500e-04
w             8.200e-02
w_v           5.600e-02
k_neumann      0.000e+00
c0_16O2        2.060e-03
c0_18O2        0.000e+00
c0_A          9.880e-04
c0_H2O         7.600e-04
c0_0          0.000e+00
(-w/D)v       -1.250e+02
(-w/D)        -4.250e+03
```

```
Profile 25
```



```

Reaktionsschritte 96
PDE:FluxL(16O2v,,springen16od.fun,(-w/D)v,0)
PDE:FluxL(18O2v,,springen18od.fun,(-w/D)v,0)
w_v16O2v(x) + (x) ---> (x), w_v, PDE:Konvektion
w_v18O2v(x) + (x) ---> (x), w_v, PDE:Konvektion
d/dt 16O2v(x,t) = k_diffusion_v * d^2/dx^2 16O2v(x,t)
d/dt 18O2v(x,t) = k_diffusion_v * d^2/dx^2 18O2v(x,t)
d /dx 16O2v(xMax,t) = k_neumann
d /dx 18O2v(xMax,t) = k_neumann
PDE:Verbindung(16O2,16O2v,1)
PDE:Verbindung(18O2,18O2v,1)
PDE:FluxL(CO2,flux_Acs.fun,(-w/D),c0_0)
PDE:FluxL(CO,flux_Acs.fun,(-w/D),c0_0)
PDE:FluxL(16H2O,flux_h2o.fun,(-w/D),c0_H2O)
PDE:FluxL(18H2O,flux_Acs.fun,(-w/D),c0_0)
PDE:FluxL(ACS,flux_Acs.fun,(-w/D),c0_0)
PDE:FluxL(18ACS,flux_Acs.fun,(-w/D),c0_0)
PDE:FluxL(1618ACS,flux_Acs.fun,(-w/D),c0_0)
PDE:FluxL(ACR,flux_a.fun,(-w/D),c0_A)
PDE:FluxL(18ACR,flux_Acs.fun,(-w/D),c0_0)
M(x)+0.5 16O2(x)^1<-->MO(x), k_reox, 0
M(x)+0.5 18O2(x)^1<-->18MO(x), k_reox, 0
MO(x)+Bulk(x)<-->Bulk-O(x)+M(x), k_bulk, k_bulk
18MO(x)+Bulk(x)<-->Bulk-18O(x)+M(x), k_bulk, k_bulk
MO(x)+16H2O(x)<-->M(OH)2(x), k_OH_ads, k_OH_des
18MO(x)+18H2O(x)<-->18M(OH)2(x), k_OH_ads, k_OH_des
MO(x)+18H2O(x)<-->1618M(OH)2(x), k_OH_ads, 0
0.5 MO(x)^1+0.5 18H2O(x)^1<-->0.5 1618M(OH)2(x)^1, 0, k_OH_des
18MO(x)+16H2O(x)<-->1618M(OH)2(x), k_OH_ads, 0
0.5 18MO(x)^1+0.5 16H2O(x)^1<-->0.5 1618M(OH)2(x)^1, 0, k_OH_des
M(OH)2(x)+Acr(x)<-->M(OH)2(x)+Acr(x), k_Acr_tausch, k_Acr_tausch
1618M(OH)2(x)+18Acr(x)<-->18M(OH)2(x)+Acr(x), k_Acr_tausch,
k_Acr_tausch
M(OH)2(x)+18Acr(x)<-->1618M(OH)2(x)+Acr(x), k_Acr_tausch,
k_Acr_tausch
18M(OH)2(x)+18Acr(x)<-->18M(OH)2(x)+18Acr(x), k_Acr_tausch,
k_Acr_tausch
M(OH)2(x)+Acr(x)<-->M(x)+ACS(x)+16H2O(x), k_Acs, 0
0.5 M(OH)2(x)^1+0.518Acr(x)^1<-->0.5
M(x)^1+0.51618ACS(x)^1+0.516H2O(x)^1, k_Acs, 0
0.5 M(OH)2(x)^1+0.518Acr(x)^1<-->0.5 M(x)^1+0.5ACS(x)^1+0.518H2O(x)^1,
k_Acs, 0
0.5 1618M(OH)2(x)^1+0.5Acr(x)^1<-->0.5
M(x)^1+0.51618ACS(x)^1+0.516H2O(x), k_Acs, 0
0.5 1618M(OH)2(x)^1+0.5Acr(x)^1<-->0.5
M(x)^1+0.5ACS(x)^1+0.518H2O(x)^1, k_Acs, 0
0.5 1618M(OH)2(x)^1+0.518Acr(x)^1<-->0.5
M(x)^1+0.51618ACS(x)^1+0.518H2O(x)^1, k_Acs, 0
0.5 1618M(OH)2(x)^1+0.518Acr(x)^1<-->0.5M(x)^1+0.518ACS(x)^1+0.516H2O(x)^1, k_Acs, 0
18M(OH)2(x)+18Acr(x)<-->M(x)+18ACS(x)+18H2O(x), k_Acs, 0
0.5 18M(OH)2(x)^1+0.5 Acr(x)^1<-->0.5 M(x)^1+0.5 1618ACS(x)^1+0.5
18H2O(x)^1, k_Acs, 0
0.5 18M(OH)2(x)^1+0.5 Acr(x)^1<-->0.5 M(x)^1+0.5
18ACS(x)^1+0.516H2O(x)^1, k_Acs, 0

```

```

7 MO(x)^1+Acr(x)<-->3 CO2(x)^1+2 16H2O(x)^1+7 M(x)^1, k_co2, 0
7 MO(x)^1+18Acr(x)<-->3 CO2(x)^1+2 16H2O(x)^1+7 M(x)^1, k_co2, 0
7 18MO(x)^1+Acr(x)<-->3 CO2(x)^1+2 18H2O(x)^1+7 M(x)^1, k_co2, 0
7 18MO(x)^1+18Acr(x)<-->3 CO2(x)^1+2 18H2O(x)^1+7 M(x)^1, k_co2, 0
4 MO(x)^1+Acr(x)<-->3 CO(x)^1+2 16H2O(x)^1+4 M(x)^1, k_co, 0
4 MO(x)^1+18Acr(x)<-->3 CO(x)^1+2 16H2O(x)^1+4 M(x)^1, k_co, 0
4 18MO(x)^1+Acr(x)<-->3 CO(x)^1+2 18H2O(x)^1+4 M(x)^1, k_co, 0
4 18MO(x)^1+18Acr(x)<-->3 CO(x)^1+2 18H2O(x)^1+4 M(x)^1, k_co, 0
6 MO(x)^1+ACS(x)<-->3 CO2(x)^1+2 16H2O(x)^1+6 M(x)^1, k_co2_folge, 0
6 MO(x)^1+1618ACS(x)<-->3 CO2(x)^1+2 16H2O(x)^1+6 M(x)^1, k_co2_folge,
0
6 MO(x)^1+18ACS(x)<-->3 CO2(x)^1+2 16H2O(x)^1+6 M(x)^1, k_co2_folge,
0
6 18MO(x)^1+ACS(x)<-->3 CO2(x)^1+2 18H2O(x)^1+6 M(x)^1, k_co2_folge,
0
6 18MO(x)^1+1618ACS(x)<-->3 CO2(x)^1+2 18H2O(x)^1+6 M(x)^1,
k_co2_folge, 0
6 18MO(x)^1+18ACS(x)<-->3 CO2(x)^1+2 18H2O(x)^1+6 M(x)^1, k_co2_folge,
0
3 MO(x)^1+ACS(x)<-->3 CO(x)^1+2 16H2O(x)^1+3 M(x)^1, k_co_folge, 0
3 MO(x)^1+1618ACS(x)<-->3 CO(x)^1+2 16H2O(x)^1+3 M(x)^1, k_co_folge,
0
3 MO(x)^1+18ACS(x)<-->3 CO(x)^1+2 16H2O(x)^1+3 M(x)^1, k_co_folge, 0
3 18MO(x)^1+ACS(x)<-->3 CO(x)^1+2 18H2O(x)^1+3 M(x)^1, k_co_folge, 0
3 18MO(x)^1+1618ACS(x)<-->3 CO(x)^1+2 18H2O(x)^1+3 M(x)^1, k_co_folge,
0
3 18MO(x)^1+18ACS(x)<-->3 CO(x)^1+2 18H2O(x)^1+3 M(x)^1, k_co_folge,
0
d/dt Acr(x,t) = k_diffusion * d^2/dx^2 Acr(x,t)
d/dt 18Acr(x,t) = k_diffusion * d^2/dx^2 18Acr(x,t)
d/dt ACS(x,t) = k_diffusion * d^2/dx^2 ACS(x,t)
d/dt 18ACS(x,t) = k_diffusion * d^2/dx^2 18ACS(x,t)
d/dt 1618ACS(x,t) = k_diffusion * d^2/dx^2 1618ACS(x,t)
d/dt 16H2O(x,t) = k_diffusion * d^2/dx^2 16H2O(x,t)
d/dt 18H2O(x,t) = k_diffusion * d^2/dx^2 18H2O(x,t)
d/dt CO2(x,t) = k_diffusion * d^2/dx^2 CO2(x,t)
d/dt CO(x,t) = k_diffusion * d^2/dx^2 CO(x,t)
d/dt 16O2(x,t) = k_diffusion * d^2/dx^2 16O2(x,t)
d/dt 18O2(x,t) = k_diffusion * d^2/dx^2 18O2(x,t)
d /dx Acr(xMax,t) = k_neumann
d /dx 18Acr(xMax,t) = k_neumann
d /dx ACS(xMax,t) = k_neumann
d /dx 18ACS(xMax,t) = k_neumann
d /dx 1618ACS(xMax,t) = k_neumann
d /dx 16H2O(xMax,t) = k_neumann
d /dx 18H2O(xMax,t) = k_neumann
d /dx CO2(xMax,t) = k_neumann
d /dx CO(xMax,t) = k_neumann
d /dx 16O2(xMax,t) = k_neumann
d /dx 18O2(xMax,t) = k_neumann
wAcr(x) + (x) ---> (x), w, PDE:Konvektion
w18Acr(x) + (x) ---> (x), w, PDE:Konvektion
wACS(x) + (x) ---> (x), w, PDE:Konvektion
w18ACS(x) + (x) ---> (x), w, PDE:Konvektion
w1618ACS(x) + (x) ---> (x), w, PDE:Konvektion

```

```

w16H2O(x) + (x) ---> (x), w, PDE:Konvektion
w18H2O(x) + (x) ---> (x), w, PDE:Konvektion
wCO2(x) + (x) ---> (x), w, PDE:Konvektion
wCO(x) + (x) ---> (x), w, PDE:Konvektion
w16O2(x) + (x) ---> (x), w, PDE:Konvektion
w18O2(x) + (x) ---> (x), w, PDE:Konvektion

```

Modell „Oxidation“

```

Koeffizienten 17
k_co2      1.183e+00
k_co       8.848e-01
k_reox     6.507e+06
k_Acs      3.299e+01
k_OH_ads   1.585e+04
k_OH_des   1.585e+04
k_diffusion 2.000e-05
k_diffusion_v 4.500e-04
w          8.200e-02
w_v        5.600e-02
k_neumann  0.000e+00
c0_16O2    2.060e-03
c0_A       9.880e-04
c0_H2O     7.600e-04
c0_0       0.000e+00
(-w/D)v    -1.250e+02
(-w/D)     -4.250e+03

```

Profile 11

```

Reaktionsschritte 38
PDE:FluxL(O2v,,springenOd.fun,(-w/D)v,0)
PDE:FluxL(18O2v,,springen18od.fun,(-w/D)v,0)
w_vO2v(x) + (x) ---> (x), w_v, PDE:Konvektion
w_v18O2v(x) + (x) ---> (x), w_v, PDE:Konvektion
d/dt O2v(x,t) = k_diffusion_v * d^2/dx^2 O2v(x,t)
d/dt 18O2v(x,t) = k_diffusion_v * d^2/dx^2 18O2v(x,t)
d /dx O2v(xMax,t) = k_neumann
d /dx 18O2v(xMax,t) = k_neumann
PDE:Verbindung(O2,O2v,1)
PDE:Verbindung(18O2,18O2v,1)
PDE:FluxL(CO2,flux_Acs.fun,(-w/D),c0_0)
PDE:FluxL(CO,flux_Acs.fun,(-w/D),c0_0)
PDE:FluxL(H2O,flux_h2o.fun,(-w/D),c0_H2O)
PDE:FluxL(ACS,flux_Acs.fun,(-w/D),c0_0)
PDE:FluxL(ACR,flux_a.fun,(-w/D),c0_A)
M(OH)2(x)+0.5 O2(x)^1<-->MO(x)+H2O(x), k_reox, 0
M(x)+H2O(x)<-->M(OH)2(x), k_OH_ads, k_OH_des
MO(x)+Acr(x)<-->M(x)+ACS(x), k_Acs, 0
7 MO(x)^1+Acr(x)<-->3 CO2(x)^1+2 H2O(x)^1+7 M(x)^1, k_co2, 0
4 MO(x)^1+Acr(x)<-->3 CO(x)^1+2 H2O(x)^1+4 M(x)^1, k_co, 0
d/dt ACR(x,t) = k_diffusion * d^2/dx^2 ACR(x,t)

```

```

d/dt ACS(x,t) = k_diffusion * d^2/dx^2 ACS(x,t)
d/dt H2O(x,t) = k_diffusion * d^2/dx^2 H2O(x,t)
d/dt CO2(x,t) = k_diffusion * d^2/dx^2 CO2(x,t)
d/dt CO(x,t) = k_diffusion * d^2/dx^2 CO(x,t)
d/dt O2(x,t) = k_diffusion * d^2/dx^2 O2(x,t)
d /dx ACRxMax,t) = k_neumann
d /dx ACS(xMax,t) = k_neumann
d /dx H2O(xMax,t) = k_neumann
d /dx CO2(xMax,t) = k_neumann
d /dx CO(xMax,t) = k_neumann
d /dx O2(xMax,t) = k_neumann
wAcr(x) + (x) ---> (x), w, PDE:Konvektion
wACS(x) + (x) ---> (x), w, PDE:Konvektion
wH2O(x) + (x) ---> (x), w, PDE:Konvektion
wCO2(x) + (x) ---> (x), w, PDE:Konvektion
wCO(x) + (x) ---> (x), w, PDE:Konvektion
wO2(x) + (x) ---> (x), w, PDE:Konvektion

```

Modell „Desorption Acrylsäure“

```

Koeffizienten 24
k_co2          2.240e+00
k_co           1.620e+00
k_reox         8.828e+03
k_OH_ads       1.340e+05
k_OH_des       1.340e+05
k_Acs          1.069e+06
k_bulk         7.505e-02
k_Acr_ads      1.327e+02
k_Acr_des      1.327e+02
k_folge_co2    1.430e+00
k_folge_co     1.147e+00
k_Acr_tausch   1.000e+08
k_diffusion    2.000e-05
k_diffusion_v  4.500e-04
w             8.200e-02
w_v           5.600e-02
k_neumann      0.000e+00
c0_16O2        2.060e-03
c0_18O2        0.000e+00
c0_A           9.880e-04
c0_H2O         7.600e-04
c0_0           0.000e+00
(-w/D)v        -1.250e+02
(-w/D)         -4.250e+03

Profile 25

Reaktionsschritte 98
PDE:FluxL(16O2v,,springen16od.fun,(-w/D)v,0)
PDE:FluxL(18O2v,,springen18od.fun,(-w/D)v,0)
w_v16O2v(x) + (x) ---> (x), w_v, PDE:Konvektion

```

```

w_v18O2v(x) + (x) ---> (x), w_v, PDE:Konvektion
d/dt 16O2v(x,t) = k_diffusion_v * d^2/dx^2 16O2v(x,t)
d/dt 18O2v(x,t) = k_diffusion_v * d^2/dx^2 18O2v(x,t)
d /dx 16O2v(xMax,t) = k_neumann
d /dx 18O2v(xMax,t) = k_neumann
PDE:Verbindung(16O2,16O2v,1)
PDE:Verbindung(18O2,18O2v,1)
PDE:FluxL(CO2,flux_Acs.fun, (-w/D), c0_0)
PDE:FluxL(CO,flux_Acs.fun, (-w/D), c0_0)
PDE:FluxL(H2O,flux_h2o.fun, (-w/D), c0_H2O)
PDE:FluxL(18H2O,flux_Acs.fun, (-w/D), c0_0)
PDE:FluxL(ACS,flux_Acs.fun, (-w/D), c0_0)
PDE:FluxL(18ACS,flux_Acs.fun, (-w/D), c0_0)
PDE:FluxL(1618ACS,flux_Acs.fun, (-w/D), c0_0)
PDE:FluxL(ACR,flux_a.fun, (-w/D), c0_A)
PDE:FluxL(18ACR,flux_Acs.fun, (-w/D), c0_0)
M(x)+0.5 16O2(x)^1<-->MO(x), k_reox, 0
M(x)+0.5 18O2(x)^1<-->18MO(x), k_reox, 0
MO(x)+Bulk(x)<-->Bulk-O(x)+M(x), k_bulk, k_bulk
18MO(x)+Bulk(x)<-->Bulk-18O(x)+M(x), k_bulk, k_bulk
M(x)^1+H2O(x)<-->M(OH)2(x), k_OH_ads, k_OH_des
M(x)^1+18H2O(x)<-->18M(OH)2(x), k_OH_ads, k_OH_des
M(OH)2(x)+ACR(x)<-->ACR(x)+M(OH)2(x), k_Acr_tausch, k_Acr_tausch
18M(OH)2(x)+ACR(x)<-->18ACR(x)+M(OH)2(x), k_Acr_tausch, k_Acr_tausch
MO(x)+ACR(x)<-->Acr,ads(x), k_Acr_ads, k_Acr_des
18MO(x)+ACR(x)<--> 1618Acr,ads(x), k_Acr_ads, 0,5k_Acr_des
MO(x)+18ACR(x)<--> 1618Acr,ads(x), k_Acr_ads, 0,5k_Acr_des
18MO(x)+18ACR(x)<--> 18Acr,ads(x), k_Acr_ads, k_Acr_des
Acr,ads(x)+H2O(x)<-->ACS(x)+M(OH)2(x), k_Acs, 0
Acr,ads(x)+18H2O(x)<-->ACS(x)+18M(OH)2(x), 0,5k_Acs, 0
Acr,ads(x)+18H2O(x)<-->1618ACS(x)+M(OH)2(x), 0,5k_Acs, 0
1618Acr,ads(x)+H2O(x)<-->1618ACS(x)+M(OH)2(x), 0,5k_Acs, 0
1618Acr,ads(x)+H2O(x)<-->ACS(x)+18M(OH)2(x), 0,5k_Acs, 0
1618Acr,ads(x)+18H2O(x)<-->1618ACS(x)+18M(OH)2(x), 0,5k_Acs, 0
1618Acr,ads(x)+18H2O(x)<-->18ACS(x)+M(OH)2(x), 0,5k_Acs, 0
18Acr,ads(x)+H2O(x)<-->1618ACS(x)+18M(OH)2(x), 0,5k_Acs, 0
18Acr,ads(x)+18H2O(x)<-->18ACS(x)+18M(OH)2(x), k_Acs, 0
6 MO(x)^1+Acr,ads(x)<-->3 CO2(x)^1+2 H2O(x)^1+7 M(x)^1, k_co2, 0
6 MO(x)^1+ACS(x)<-->3 CO2(x)^1+2 H2O(x)^1+6 M(x)^1, k_folge_co2, 0
6 MO(x)^1+1618Acr,ads(x)<-->3 CO2(x)^1+2 H2O(x)^1+7 M(x)^1, k_co2,
0
6 MO(x)^1+1618ACS(x)<-->3 CO2(x)^1+2 H2O(x)^1+6 M(x)^1, k_folge_co2,
0
6 MO(x)^1+18Acr,ads(x)<-->3 CO2(x)^1+2 H2O(x)^1+7 M(x)^1, k_co2, 0
6 MO(x)^1+18ACS(x)<-->3 CO2(x)^1+2 H2O(x)^1+6 M(x)^1, k_folge_co2, 0
6 18MO(x)^1+Acr,ads(x)<-->3 CO2(x)^1+2 18H2O(x)^1+7 M(x)^1, k_co2, 0
6 18MO(x)^1+ACS(x)<-->3 CO2(x)^1+2 18H2O(x)^1+6 M(x)^1, k_folge_co2,
0
6 18MO(x)^1+1618Acr,ads(x)<-->3 CO2(x)^1+2 18H2O(x)^1+7 M(x)^1,
k_co2, 0
6 18MO(x)^1+1618ACS(x)<-->3 CO2(x)^1+2 18H2O(x)^1+6 M(x)^1,
k_folge_co2, 0
6 18MO(x)^1+18Acr,ads(x)<-->3 CO2(x)^1+2 18H2O(x)^1+7 M(x)^1, k_co2,
0

```

```

6 18MO(x)^1+18ACS(x)<-->3 CO2(x)^1+2 18H2O(x)^1+6 M(x)^1,
k_folge_co2, 0
3 MO(x)^1+Acr,ads(x)<-->3 CO(x)^1+2 H2O(x)^1+4 M(x)^1, k_co, 0
3 MO(x)^1+ACS(x)<-->3 CO(x)^1+2 H2O(x)^1+3 M(x)^1, k_folge_co, 0
3 MO(x)^1+1618Acr,ads(x)<-->3 CO(x)^1+2 H2O(x)^1+4 M(x)^1, k_co, 0
3 MO(x)^1+1618ACS(x)<-->3 CO(x)^1+2 H2O(x)^1+3 M(x)^1, k_folge_co, 0
3 MO(x)^1+18Acr,ads(x)<-->3 CO(x)^1+2 H2O(x)^1+4 M(x)^1, k_co, 0
3 MO(x)^1+18ACS(x)<-->3 CO(x)^1+2 H2O(x)^1+3 M(x)^1, k_folge_co, 0
3 18MO(x)^1+Acr,ads(x)<-->3 CO(x)^1+2 18H2O(x)^1+4 M(x)^1, k_co, 0
3 18MO(x)^1+ACS(x)<-->3 CO(x)^1+2 18H2O(x)^1+3 M(x)^1, k_folge_co, 0
3 18MO(x)^1+1618Acr,ads(x)<-->3 CO(x)^1+2 18H2O(x)^1+4 M(x)^1, k_co,
0
3 18MO(x)^1+1618ACS(x)<-->3 CO(x)^1+2 18H2O(x)^1+3 M(x)^1,
k_folge_co, 0
3 18MO(x)^1+18Acr,ads(x)<-->3 CO(x)^1+2 18H2O(x)^1+4 M(x)^1, k_co,
0
3 18MO(x)^1+18ACS(x)<-->3 CO(x)^1+2 18H2O(x)^1+3 M(x)^1, k_folge_co,
0
d/dt ACR(x,t) = k_diffusion * d^2/dx^2 ACR(x,t)
d/dt 18ACR(x,t) = k_diffusion * d^2/dx^2 18ACR(x,t)
d/dt ACS(x,t) = k_diffusion * d^2/dx^2 ACS(x,t)
d/dt 18ACS(x,t) = k_diffusion * d^2/dx^2 18ACS(x,t)
d/dt 1618ACS(x,t) = k_diffusion * d^2/dx^2 1618ACS(x,t)
d/dt H2O(x,t) = k_diffusion * d^2/dx^2 H2O(x,t)
d/dt 18H2O(x,t) = k_diffusion * d^2/dx^2 18H2O(x,t)
d/dt CO2(x,t) = k_diffusion * d^2/dx^2 CO2(x,t)
d/dt CO(x,t) = k_diffusion * d^2/dx^2 CO(x,t)
d/dt 16O2(x,t) = k_diffusion * d^2/dx^2 16O2(x,t)
d/dt 18O2(x,t) = k_diffusion * d^2/dx^2 18O2(x,t)
d /dx ACR(xMax,t) = k_neumann
d /dx 18ACR(xMax,t) = k_neumann
d /dx ACS(xMax,t) = k_neumann
d /dx 18ACS(xMax,t) = k_neumann
d /dx 1618ACS(xMax,t) = k_neumann
d /dx H2O(xMax,t) = k_neumann
d /dx 18H2O(xMax,t) = k_neumann
d /dx CO2(xMax,t) = k_neumann
d /dx CO(xMax,t) = k_neumann
d /dx 16O2(xMax,t) = k_neumann
d /dx 18O2(xMax,t) = k_neumann
wACR(x) + (x) ---> (x), w, PDE:Konvektion
w18ACR(x) + (x) ---> (x), w, PDE:Konvektion
wACS(x) + (x) ---> (x), w, PDE:Konvektion
w18ACS(x) + (x) ---> (x), w, PDE:Konvektion
w1618ACS(x) + (x) ---> (x), w, PDE:Konvektion
wH2O(x) + (x) ---> (x), w, PDE:Konvektion
w18H2O(x) + (x) ---> (x), w, PDE:Konvektion
wCO2(x) + (x) ---> (x), w, PDE:Konvektion
wCO(x) + (x) ---> (x), w, PDE:Konvektion
w16O2(x) + (x) ---> (x), w, PDE:Konvektion
w18O2(x) + (x) ---> (x), w, PDE:Konvektion

```

Modell „Adsorption Acrolein“

Koeffizienten 20

k_co2 8.381e+00
k_co 6.456e+00
k_reox 2.554e+02
k_Acr_ads 9.374e+05
k_Acs_des 1.094e+02
k_bulk 3.364e-01
k_OH_ads 1.045e+04
k_OH_des 7.605e+03
k_diffusion 2.000e-05
k_diffusion_v 4.500e-04
w konstant 8.200e-02
w_v konstant 5.600e-02
k_neumann 0.000e+00
c0_16O2 2.060e-03
c0_18O2 0.000e+00
c0_A 9.880e-04
c0_H2O 7.600e-04
c0_0 0.000e+00
(-w/D)v -1.250e+02
(-w/D) -4.250e+03

Profile 25

Reaktionsschritte 85

PDE:FluxL(16O2v,,springen16od.fun,(-w/D)v,0)
PDE:FluxL(18O2v,,springen18od.fun,(-w/D)v,0)
w_v16O2v(x) + (x) ---> (x), w_v, PDE:Konvektion
w_v18O2v(x) + (x) ---> (x), w_v, PDE:Konvektion
d/dt 16O2v(x,t) = k_diffusion_v * d^2/dx^2 16O2v(x,t)
d/dt 18O2v(x,t) = k_diffusion_v * d^2/dx^2 18O2v(x,t)
d /dx 16O2v(xMax,t) = k_neumann
d /dx 18O2v(xMax,t) = k_neumann
PDE:Verbindung(16O2,16O2v,1)
PDE:Verbindung(18O2,18O2v,1)
PDE:FluxL(CO2,flux_Acs.fun,(-w/D),c0_0)
PDE:FluxL(CO,flux_Acs.fun,(-w/D),c0_0)
PDE:FluxL(16H2O,flux_h2o.fun,(-w/D),c0_H2O)
PDE:FluxL(18H2O,flux_Acs.fun,(-w/D),c0_0)
PDE:FluxL(ACS,flux_Acs.fun,(-w/D),c0_0)
PDE:FluxL(18ACS,flux_Acs.fun,(-w/D),c0_0)
PDE:FluxL(1618ACS,flux_Acs.fun,(-w/D),c0_0)
PDE:FluxL(ACR,flux_a.fun,(-w/D),c0_A)
PDE:FluxL(18ACR,flux_Acs.fun,(-w/D),c0_0)
M(x)+0.5 16O2(x)^1<-->MO(x), k_ox, 0
M(x)+0.5 18O2(x)^1<-->18MO(x), k_ox, 0
MO(x)+Bulk(x)<-->Bulk-O(x)+M(x), k_bulk, k_bulk
18MO(x)+Bulk(x)<-->Bulk-18O(x)+M(x), k_bulk, k_bulk
MO(x)+16H2O(x)<-->MO(OH)2(x), k_OH_ads, k_OH_des
MO(x)+18H2O(x)<-->1618MO(OH)2(x), k_OH_ads, 0,5k_OH_des
18MO(x)+16H2O(x)<-->1618MO(OH)2(x), k_OH_ads, 0,5k_OH_des

```

18MO(x)+18H2O(x)<-->18MO(OH)2(x), k_OH_ads, k_OH_des
MO(OH)2(x)+ACR(x)<-->Acr,ads(x)+16H2O(x), 0,5k_Acr_ads, 0,5k_Acr_ads
MO(OH)2(x)+18ACR(x)<--> 1618Acr,ads(x)+16H2O(x), 0,5k_Acr_ads,
0,5k_Acr_ads
MO(OH)2(x)+18ACR(x)<-->Acr,ads(x)+18H2O(x), 0,5k_Acr_ads,
0,5k_Acr_ads
1618MO(OH)2(x)+ACR(x)<--> 1618Acr,ads(x)+16H2O(x), 0,5k_Acr_ads,
0,5k_Acr_ads
1618MO(OH)2(x)+ACR(x)<-->Acr,ads(x)+18H2O(x), 0,5k_Acr_ads,
0,5k_Acr_ads
1618MO(OH)2(x)+18ACR(x)<--> 18Acr,ads(x)+16H2O(x), 0,5k_Acr_ads,
0,5k_Acr_ads
1618MO(OH)2(x)+18ACR(x)<--> 1618Acr,ads(x)+18H2O(x), 0,5k_Acr_ads,
0,5k_Acr_ads
18MO(OH)2(x)+ACR(x)<--> 1618Acr,ads(x)+18H2O(x), 0,5k_Acr_ads,
0,5k_Acr_ads
18MO(OH)2(x)+ACR(x)<--> 18Acr,ads(x)+16H2O(x), 0,5k_Acr_ads,
0,5k_Acr_ads
18MO(OH)2(x)+18ACR(x)<-->Acr,ads18(x)+18H2O(x), k_Acr_ads, k_Acr_ads
Acr,ads(x)<-->M(x)+ACS(x), k_Acs_des, 0
Acr,ads1618(x)<-->M(x)+1618ACS(x), k_Acs_des, 0
Acr,ads18(x)<-->M(x)+18ACS(x), k_Acs_des, 0
6 MO(x)^1+Acr,ads(x)<-->3 CO2(x)^1+2 16H2O(x)^1+7 M(x)^1, k_co2, 0
6 MO(x)^1+Acr,ads1618(x)<-->3 CO2(x)^1+2 16H2O(x)^1+7 M(x)^1, k_co2,
0
6 MO(x)^1+Acr,ads18(x)<-->3 CO2(x)^1+2 16H2O(x)^1+7 M(x)^1, k_co2, 0
6 18MO(x)^1+Acr,ads(x)<-->3 CO2(x)^1+2 18H2O(x)^1+7 M(x)^1, k_co2, 0
6 18MO(x)^1+Acr,ads1618(x)<-->3 CO2(x)^1+2 18H2O(x)^1+7 M(x)^1,
k_co2, 0
6 18MO(x)^1+Acr,ads18(x)<-->3 CO2(x)^1+2 18H2O(x)^1+7 M(x)^1, k_co2,
0
3 MO(x)^1+Acr,ads(x)<-->3 CO(x)^1+2 16H2O(x)^1+4 M(x)^1, k_co, 0
3 MO(x)^1+Acr,ads1618(x)<-->3 CO(x)^1+2 16H2O(x)^1+4 M(x)^1, k_co, 0
3 MO(x)^1+Acr,ads18(x)<-->3 CO(x)^1+2 16H2O(x)^1+4 M(x)^1, k_co, 0
3 18MO(x)^1+Acr,ads(x)<-->3 CO(x)^1+2 18H2O(x)^1+4 M(x)^1, k_co, 0
3 18MO(x)^1+Acr,ads1618(x)<-->3 CO(x)^1+2 18H2O(x)^1+4 M(x)^1, k_co,
0
3 18MO(x)^1+Acr,ads18(x)<-->3 CO(x)^1+2 18H2O(x)^1+4 M(x)^1, k_co, 0
d/dt ACR(x,t) = k_diffusion * d^2/dx^2 ACR(x,t)
d/dt 18ACR(x,t) = k_diffusion * d^2/dx^2 18ACR(x,t)
d/dt ACS(x,t) = k_diffusion * d^2/dx^2 ACS(x,t)
d/dt 18ACS(x,t) = k_diffusion * d^2/dx^2 18ACS(x,t)
d/dt 1618ACS(x,t) = k_diffusion * d^2/dx^2 1618ACS(x,t)
d/dt 16H2O(x,t) = k_diffusion * d^2/dx^2 16H2O(x,t)
d/dt 18H2O(x,t) = k_diffusion * d^2/dx^2 18H2O(x,t)
d/dt CO2(x,t) = k_diffusion * d^2/dx^2 CO2(x,t)
d/dt CO(x,t) = k_diffusion * d^2/dx^2 CO(x,t)
d/dt 16O2(x,t) = k_diffusion * d^2/dx^2 16O2(x,t)
d/dt 18O2(x,t) = k_diffusion * d^2/dx^2 18O2(x,t)
d /dx ACR(xMax,t) = k_neumann
d /dx 18ACR(xMax,t) = k_neumann
d /dx ACS(xMax,t) = k_neumann
d /dx 18ACS(xMax,t) = k_neumann
d /dx 1618ACS(xMax,t) = k_neumann
d /dx 16H2O(xMax,t) = k_neumann
d /dx 18H2O(xMax,t) = k_neumann

```

```

d /dx CO2(xMax,t) = k_neumann
d /dx CO(xMax,t) = k_neumann
d /dx 16O2(xMax,t) = k_neumann
d /dx 18O2(xMax,t) = k_neumann
wACR(x) + (x) ---> (x), w, PDE:Konvektion
w18ACR(x) + (x) ---> (x), w, PDE:Konvektion
wACS(x) + (x) ---> (x), w, PDE:Konvektion
w18ACS(x) + (x) ---> (x), w, PDE:Konvektion
w1618ACS(x) + (x) ---> (x), w, PDE:Konvektion
w16H2O(x) + (x) ---> (x), w, PDE:Konvektion
w18H2O(x) + (x) ---> (x), w, PDE:Konvektion
wCO2(x) + (x) ---> (x), w, PDE:Konvektion
wCO(x) + (x) ---> (x), w, PDE:Konvektion
w16O2(x) + (x) ---> (x), w, PDE:Konvektion
w18O2(x) + (x) ---> (x), w, PDE:Konvektion

```

Die Gesamtdauer der H_2^{18}O -SSITKA beträgt 900 s. Der sprunghafte Tausch (Dirac-Funktion) von H_2^{16}O gegen H_2^{18}O erfolgt nach 300 s und wird durch eine Gaussfunktion am Eingang des Leitungssystems (R_V) approximiert. Dafür wird je eine Randbedingung vom Typ Danckwerts für die Wasserkonzentrationen am Eingang als Funktion der Zeit aufgestellt (kein fester Wert). Die Implementierung in PRESTO[®] erfolgt in Form von sogenannten Interpreterfunktionen. Für H_2^{16}O lautet die entsprechende Danckwerts-Randbedingung „springenH216Od.fun“:

```

w = getkp("w_v")
D = getkp("Dax_v")
beta = -w/D
result1 = beta
result2 = eval("SprungH216O", acttime(), 0)

```

Diese ruft wiederum die Interpreterfunktion „SprungH216O“ auf, die in einer Bibliothek eingetragen ist:

```

// arg1 und damit x ist die aktuelle Zeit in der Simulation
x = arg1
pos = 300
sigma = 0.2
result1 = 1
//
if (x > pos)
result1 = eval("Gauss", pos-x, sigma)
//
result1 = result1 * getkp("c0_H216O"),

```

Diese greift ihrerseits auf die Interpreterfunktion „Gauss“ zu:

```

x = arg1

```

```
sigma = arg2  
mean = 0  
result1 = exp(-0.5*(x-mean)^2/sigma^2)
```

Diese Eingabedaten sind für die Modelle, mit denen die H_2^{18}O -SSITKA simuliert wurde, identisch. Die H_2^{18}O -SSITKA wurde mit den Modellen „Desorption Acrylsäure“ und „Adsorption Acrolein“ simuliert. Die Modelle enthalten die Kinetikschritte und Konstanten, die oben für die $^{18}\text{O}_2$ -SSITKA bereits aufgelistet sind.



Silvia Endres
Eichendorffstr. 1b
64653 Lorsch

Darmstadt, 1. August 2009

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit an Eides Statt, dass ich meine Dissertation selbständig
und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

Dipl.-Ing. Silvia Endres

Silvia Endres
Eichendorffstr. 1b
64653 Lorsch

Darmstadt, 1. August 2009

Erklärung

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

Dipl.-Ing. Silvia Endres

LEBENS LAUF

Persönliche Daten

Name: Silvia Endres
Geburtsdatum: 03. Januar 1980
Geburtsort: Frankfurt am Main
Anschrift: Eichendorffstr. 1b
64653 Lorsch

Schul Ausbildung

1986 - 1990 Albert Schweitzer Schule – Neu-Isenburg, Hessen
1990 - 1999 Goethe Schule – Neu-Isenburg, Hessen
Abschluss: Abitur

Studium

10/1999 - 06/2005 Studium der Chemie
an der TU Darmstadt, Hauptfach: Technische Chemie
12/2004 - 06/2005 Diplomarbeit
am Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare
Chemie der TU Darmstadt, Thema: „Charakterisierung von Mo/V/W -
Mischoxiden mittels instationärer Versuchstechniken“
Abschluss: Diplom-Ingenieur (Chemie)
seit 08/2005 Promotion
am Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare
Chemie der TU Darmstadt

Darmstadt, 1. August 2009

Dipl.-Ing. Silvia Endres
